

PNN-PZ-PT 세라믹스의 소결 거동에 미치는 Cd-doping 효과
The Effect of Cd-Dopping on Sintering behavior of PNN-PT-PZ Ceramics

조 정 호*, 김 호 기

한국과학기술원

Jeong-Ho Cho*, Ho-Gi Kim

KAIST

Dept. of Material Science and Engineering,
Korea Advanced Institute of Science and Technology
373-1, Kusong-dong, Yusong-gu, Taejon, Korea

Abstract

By substituting Cd^{2+} into both A-site and B-site in PNN-PZ-PT ternary perovskite material, it is possible to determine the effects of the substitution site of Cd^{2+} on sintering behavior. Sintering was performed in the temperature range from 1000°C to 1300°C. The substitution site of Cd^{2+} is identified by XPS spectra. Although Cd^{2+} is substituted into both A-site and B-site in PNN-PZ-PT, Cd^{2+} prefers A-site to B-site. The density is influenced by substitution site of Cd^{2+} . If Cd^{2+} replaces Pb^{2+} , weight gain is observed during sintering process. On the contrary, if Cd^{2+} replaces Ni^{2+} , weight loss is promoted during sintering. From these weight changes, it is believed that Cd^{2+} changes the bonding strength between B-site cation and oxygen of octahedron in perovskite structure. The changes of lattice parameters as a function of Cd^{2+} content were consistent with those of the bonding strength. The densities of A-site-doped compositions were higher than those of B-site-doped composition.

I. 서 론

PZT-based 재료는 우수한 압전성과 유전성을 가지고 있음에도 불구하고 소결중의 Pb의 loss가 발생하는 단점에 의하여 실제 응용에 있어서 많은 제약을 받는다. 일반적인 고상 소결법에서

Pb의 손실을 억제하는 방법은 여러가지가 있을 수 있다. 그중 많이 사용되고 있는 방법으로는 저 용점의 성분을 첨가시켜 삼성분계로 만드는 방법과 소결조제의 첨가에 의한 소결온도를 낮추는 것이 가장 일반적인 방법이다. 특히

되었다. CdTiO₃내에서 Cd 3d_{5/2}의 peak은 약 404eV에서 나타났으며, BCN에서는 약 405eV에서 나타났다. 이러한 차이는 Cd²⁺가 CdTiO₃내에

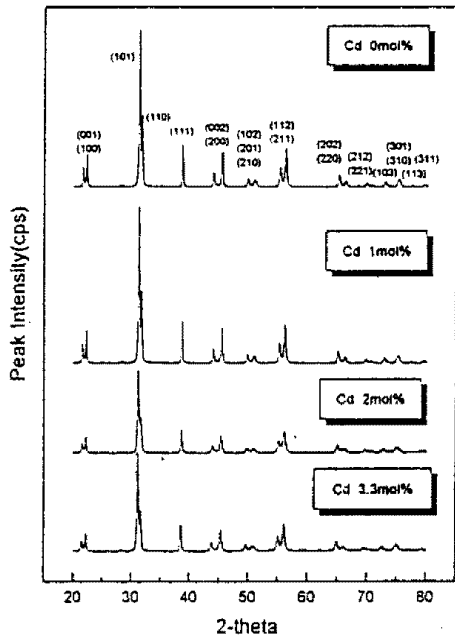


Fig. 2 XRD patterns of Cd-doped specimen into B-site (sintering temperature : 1100°C, 1hr)

서는 6개의 산소에 의하여 배위되며, BCN에서는 12개의 산소에 둘러싸여 있기 때문이다. 본 연구에서는 이러한 Cd 3d_{5/2} peak의 이동을 통하여 Cd가 A-site로 치환하는지 B-site로 치환하는지를 확인하였다. 그림 3(A),(B),(C)는 각각 Cd²⁺가 0mol%, A-site 4mol%, B-site 2mol% 치환된 시편의 XPS spectra를 보여준다. Cd 3d_{5/2} peak은 Pb 4d_{5/2} peak과 겹치기 때문에 그림 3(A)에서는 단지 Pb 4d_{5/2} peak만이 관찰되며, 그림 3(B)와 3(C)에서는 Cd 3d_{5/2} peak과 Pb 4d_{5/2} peak만이 관찰된다. Cd가 A-site로 치환된 시편의 경우 하나의 Cd 3d_{5/2} peak만이 보여지나, B-site로 치환된 시편의 경우 Cd 3d_{5/2} peak이 두개로 나누어짐으로 볼수있다. 즉 A-site 시편에서 나타나는 Cd 3d_{5/2} peak은 위치가 405eV에 근접하고 있으며 단일 peak이라는 사실로 부터 A-site에 첨가된 대부분의 Cd는 A-site로 치환된다는 것을 알수있다. 그러나 B-site로 치환시키려고한 Cd의 경우는 일부

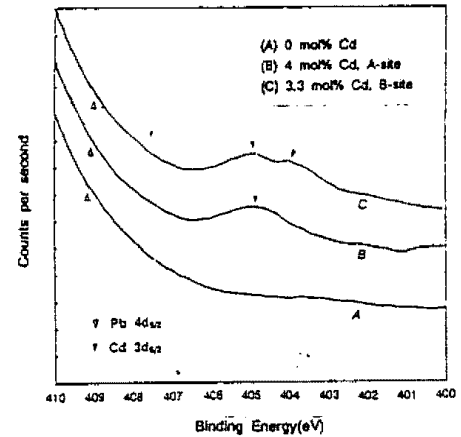


Fig. 3 XPS spectra of Cd²⁺ in 15PNN-85PZT

의 Cd가 A-site로 치환되어 들어가는 것을 알수 있다. 이것은 peak의 위치가 404eV와 405eV인 두개의 peak으로 분리되는 것으로 부터 확인할수 있다. 즉 Cd²⁺는 페로브스카이트 구조의 A-site와 B-site에 모두 치환되는 것이 가능하나, B-site에 비하여 A-site로 치환되는것이 더욱 안정한것으로 사료된다. 15PNN-85PZT계에서의 소결온도와 Cd 함량 변화에 따른 밀도의 변화는 1000 - 1200°C 사이의 온도에서 A-site 시편의 밀도는 이론밀도의 94% 이상을 나타내었고, B-site 시편의 경우 1200°C이하의 소결온도의 경우 상대밀도는 상당히 낮았으며 1300°C에서 소결한 경우야 95% 이상의 밀도를 얻을수 있었다. 즉 Cd를 B-site로 치환시킨 경우 1200°C이하의 온도에서는 소결이 시작되지 않았거나 극히 미진한 상태를 알수있다. 그림 4는 1100°C에서 소결된 A-site 시편의 미세구조 사진이다. 시편내에 Cd의 함량이 증가할때 입자의 크기는 점차적으로 증가하는 모습을 볼수있다. 그림 5은 B-site 시편의 1200°C에서의 미세구조 사진을 보여준다. Cd가 미량인 1mol%의 첨가에 의해서 입자의 크기가 급격히 감소하였고 소결이 제대로 진행되지 않았음을 보여준다. 또한 더 많은 양의 Cd가 B-site로 치환되어도 입자크기에 있어서 약간의 증가는 있지만 변화폭은 그다지 크지 않음을 볼수있다.

PZT-based 삼성분계는 낮은 소결온도 이외에도 여러가지 장점을 가지고 있어서 이러한 재료를 이용해 많은 부분에서 실용화가 이루어지고 있다. PNN-PZT 삼성분계는 대표적인 삼성분계 압전재료의 하나로 낮은 소결온도와 높은 압전상수를 가지고 있어서 압전 액추에이터에 가장 많이 이용되고 있다. 본 연구에서는 PNN-PZT 삼성분계에 소결조제로 Cd를 첨가하여 PNN-PZT 삼성분계의 기본적인 소결특성 및 전기적 특성과 Cd이 미치는 영향을 관찰하는 것을 목적으로 하고 있다. Cd은 소결온도를 낮추기 위하여 많이 사용되는 소결조제이지만 역시 많은 응용에 비하여 연구가 미흡한 상태이며, 페로브스카이트 재료에 첨가된 Cd가 어떤 위치에 치환되고 어떤 역할을 하는지에 대해서는 전혀 알려지지 않고 있다.

II. 실험방법

본 연구에서 시편의 제조는 일반적인 산화물 혼합법(mixed oxide process)에 의해 이루어졌다. 15시간 ball milling으로 혼합한 후 건조하고 뚜껑이 있는 알루미늄 도가니를 이용하여 850°C에서 3시간 하소하였다. 이후 1000-1300°C의 온도에서 1-4 시간 동안 소결을 하였다. 본 연구에서 주로 관심을 가진 조성은 PZT를 기본으로 하고 여기에 PNN의 함량을 15 mol%에 대해 소결조제인 Cd을 첨가하였다. Cd은 A-site의 Pb를 치환하는 경우 0, 2, 4, 7mol%를, B-site의 Ni을 치환하는 경우에는 PCN [Pb(Cd_{1/3}Nb_{2/3})O₃]이 0에서 15 mol% 사이의 값을 갖도록 치환하였다. 또한 치환되는 조성의 양의 혼동을 피하기 위하여 과량의 PbO는 첨가를 하지 않았다. Zr/(Ti+Zr)비는 0.2와 0.3인 Tetragonal 영역의 조성을 선택하여 실험하였다. X-ray 회절패턴은 scan step이 0.2°이고 counting time은 5초인 step scan을 통해 얻었다. 소결체의 미세구조는 소결체의 표면을 SEM으로 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 1은 Cd²⁺를 페로브스카이트 구조의 15PNN-85PZT계의, A-site로 치환시켜 1100°C에서 1시간 소결을 한후의 XRD pattern을 보여준다. A-site에 7mol% 까지의 치환에 대해 이차상의 peak는 관찰이 되지 않았으며, Cd 첨가량에 따른 peak의 강도나 형태에 있어서 큰 변화는 없을 것을 볼수있다. 따라서 Cd이 A-site에 치환된 경우에는 단일상의 페로브스카이트 상을 형성하는 것으로 생각될수있다. 그림 2는 Cd²⁺를 B-site에 치환시킨 조성들의 XRD pattern을 보여준다. 역시 peak 강도에 있어서 약간의 차이가 관찰되지만 특별한 이차상은 관찰할수 없다. 이러한 XRD pattern을 근거로 보았을때, Cd²⁺가 PNN-PZT계에 치환될때는 페로브스카이트 구조의 격자 위치에 존재한다고 할수있다. 본 연구에서 요구된 화학양론을 갖는 이론적으로 계산된 조성과 실제 소결후의 조성은 다를수있다. 따라서 소결된 시편에서의 Cd이 어떤 위치에 존재하는지를 확인하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 XPS를 사용하여 이 작업을 행하였다. XPS 분석을 위한 표준 시편으로 CdTiO₃와 BCN[Ba(Cd_{1/3}Nb_{2/3})O₃]이 제조

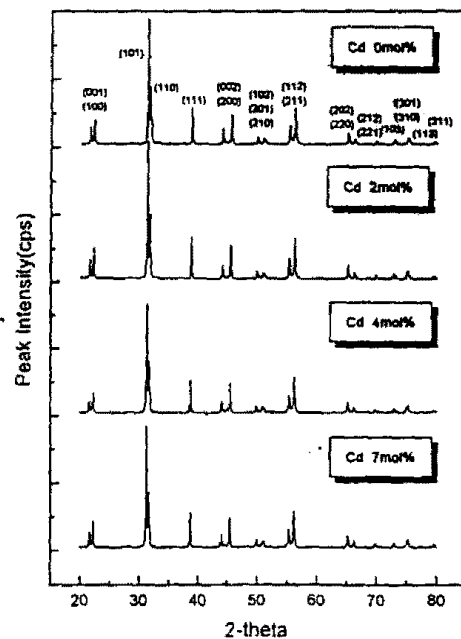


Fig. 1 XRD patterns of Cd-doped specimen into A-site (sintering temperature : 1100°C, 1hr)

IV. 요약

3성분계 페로브스카이트 재료인 PNN-PZT계에 Cd를 첨가시켰을때, Cd^{2+} 는 A-site와 B-site에 모두 치환이 가능하였다. 그러나 B-site에 비하여 A-site에서 보다 안정한 것으로 사료된다. Cd가 A-site 이온을 치환시킨 경우 weight gain이 발생하며, B-site를 치환시킨 경우 weight loss가 발생하였다. 따라서 Cd의 치환위치는 소결 거동에 큰 영향을 미치며, Cd를 소결조제로 사용하는 경우 A-site로 치환시키는 것이 유리하다고 할수 있다.

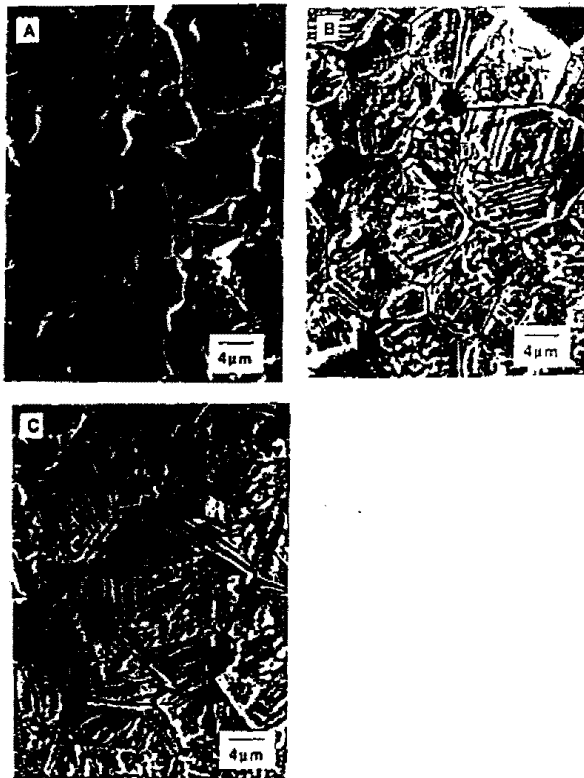


Fig. 4 Microstructure of A-site specimen (15PNN-85PZT, 1100°C sintering) (A) Cd 0mol% (B) Cd 4mol% (C) Cd 7mol%



Fig. 5 Microstructure of B-site specimen(15PNN-85PZT, 1200°C sintering) (A) Cd 0mol% (B) Cd 1mol% (C) Cd 3.3mol%

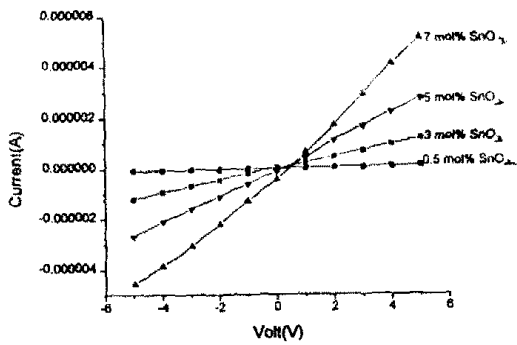


Fig. 3. I-V curves of SnO₂ added ZnO

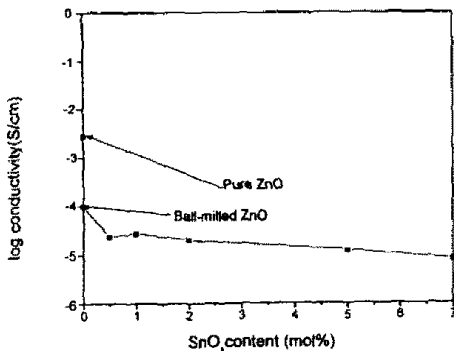


Fig. 4. Plot of 80 C electrical conductivity versus SnO₂ concentration

그림 2는 SnO₂의 첨가량에 따른 ZnO의 SEM 사진을 보여주고 있다. SnO₂의 첨가량이 증가함에 따라서 입자의 크기가 감소함을 보여주고 있다.

그림 3은 시편의 In전극처리에 대한 ohmic 접촉성을 보여주는 I-V 곡선을 나타내고 있으며, 각 곡선에 따른 전기전도도는 그림 4에 나타내었다. SnO₂의 농도가 증가함에 따라서 전기전도도는 감소하는 경향을 보여주고 있다.

그림 5는 80°C의 온도에서 SnO₂의 첨가량에 따른 impedance spectrum의 변화를 보여준다. SnO₂의 농도가 증가함에 따라서 impedance spectrum의 반원의 크기가 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이는 SnO₂의 농도가 증가함에 따라서 전기전도도가 감소하는 것과 일치하고 있다. 농도 증가에 따른 반원의 정점에서의 유효유전율은 0.05 mol%, 5 mol%, 7 mol% SnO₂에 대하여 각각 55, 20, 14의 값을 보여주고 있으며, ZnO 입자의 유전율이 ~9⁹임을 생각할 때 7 mol% SnO₂의 반원은 ZnO를 나타내는 것으로 생각된다. 반원의 정점에서의 유효유전율이 SnO₂의 농도 증가에 따라서 감소되는 이유는 입자의 크기가 감소되고, 기공률이 증가됨에 따라서 입계면이 감소함에 따라서 측정되는 유전율은 감소된다. 따라서, 시편의 전기전도도의 감소 원인은 입자의 크기 감소에 따른 입자저항의 증가에 기인된 것으로 설명된다.

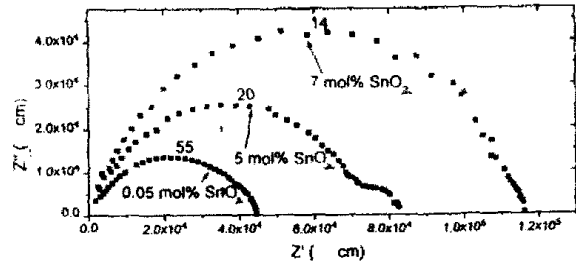


Fig 5. Complex impedance spectra of SnO₂ added ZnO, obtained at 80 C

References

1. B. Bott, T.A. Jones and B. Mann, "The detection and Measurement of Using ZnO Single Crystals." *Sensors and Actuators*, 5, 65-73(1984).
2. N. Yamazoe, Y. Kurokawa and T. Seiyama, "Effects of Additives on Semiconductor Gas Sensors." *Sensors and Actuators*, 4, 283-89(1983).
3. T. Seiyama, "Chemical Sensors-Current State and Future Outlook", in *Chem. Sensor Technol.*, vol. 1, pl. T. Seiyama ed., Elsevier, New York(1988).
4. W. Gopel, J. Hesse and J.N. Zemel, *Sensor A Comprehensive Survey* vol. 2, p29, VCH, New York (1991)
5. S. J. Gentry and T.A. Jones, "The Role of Catalysis in Solid-State Gas Sensors," *Sensors and Actuators*, 10, 141-163(1986).
6. T. Ishihara, K. Kometani, Y. Mizuhara and Y. Takita, "Mixed Oxide Capacitor of CuO-BaTiO₃ as a New type CO₂ Gas Sensor," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 613-18(1992).
7. T. Ishihara, K. Kometani, Y. Mizuhara and Y. Takita, "Application of a Mixed Oxide Capacitor to the Selective Carbon Dioxide Sensor," *J. Electrochem. Soc.*, 139, 2881-85(1992).
8. T. Ishihara, K. Shiokawa, K. Eguchi and H. Arai, "The Mixed Oxide Al₂O₃-V₂O₅ as a semiconductor Gas Sensor for NO and NO₂," *Sensors and Actuators*, 19, 259-265(1989).
9. R.S. Smith, "Effective Dielectric Constant of Heterogeneous Media", *J. Appl. Phys.*, 27, pp824, 1956.