

Microscopic and dielectric properties of PNN-PZT/Ag nanocomposite

Hoon-Taek Chung[†], Deuk-Soo Cheong*, Chang-Sam Kim* and Jeong-Ho Cho**

Department of Ceramic Engineering, Dongshin University, Chonnam 520-714, Republic of Korea

*Devison of Materials, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Republic of Korea

**Devison of Advanced Materials, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-023, Republic of Korea

(Received September 2, 2002)

(Accepted October 1, 2002)

Abstract Nanocomposite means that the size of the second particles dispersed in the matrix is nanometer order. It was reported that this nanocomposite shows particular properties, different from a general composite in which the second particles are usually micrometer-order. Especially, mechanical properties were known to be enhanced largely. However, there is little report about how electroceramic properties are changed by making nanocomposite. Thus, in this research, we made PNN-PZT/Ag nanocomposite by hot-pressing method, and microscopic and dielectric properties are studied.

Key words Nanocomposite, PNN-PZT/Ag, Dielectric properties, Hot-pressing, Microstructure

PNN-PZT/Ag 나노복합체의 미세구조 및 유전특성

정훈택[†], 정덕수*, 김삼삼*, 조정호**

동신대학교 세라믹공학과, 나주, 520-714

*한국과학기술연구원, 재료부, 서울, 136-791

**요업(세라믹)기술원, 첨단소재·부품팀, 서울, 153-023

(2002년 9월 2일 접수)

(2002년 10월 1일 심사완료)

요약 나노 복합체는 제 2상의 크기가 나노 사이즈인 복합체를 의미한다. 이러한 복합체는 제 2상이 마이크로 사이즈 인 경우와 다른 독특한 특성을 나타내는 것으로 보고되며, 특별히 기계적 특성이 많이 향상되는 것으로 보고되고 있다. 하지만 이러한 나노 복합체가 전자세라믹 재료의 특성을 어떻게 변화시키는지에 대한 연구는 아직 미비한 편이다. 본 연구에서는 PNN-PZT/Ag 나노복합체를 고온 고압 소결법에 의하여 제조하였으며, 미세구조적, 유전적 특성에 대하여 고찰하였다.

1. 서론

최근 나노복합체(nano-composite)는 기존의 재료 특성을 혁신적으로 향상시키는 새로운 수단으로 기대되고 있다. 여기서 나노복합체라고 하는 것은 매트릭(matrix) 내에 퍼져있는 2차상이 나노입자 크기인 복합체를 의미한다. Niihara 등은 Al_2O_3/SiC , Si_3N_4/SiC , Al_2O_3/W , Al_2O_3/Ni , ZrO_2/Ni and MgO/Ni 등 많은 세라믹(또는 금속)/세라믹 나노복합체에 대한 연구를 보고하였으며, 이들이 매우 우수한 기계적 특성을 나타내는 것으로 보고하고 있다 [1-6]. 또 Cheong 등은 Si_3N_4/SiC 복합체를 새로운 직접 합성법으로 제조하였으며 상온에서의 기계강도가 $1400^{\circ}C$

까지 유지되는 우수한 복합체를 제조하였다[7-8]. 이와 같이 나노복합체는 구조재료의 기계적 특성을 현저히 향상시키는 것으로 알려지고 있다.

하지만 전자재료에서의 나노복합체에 대한 연구는 미비한 편이다. Hwang 등이 강유전체(PZT)/은(Ag) 복합체에 대하여 연구하였고, 세라믹내의 은(Ag)입자가 상전이에 의하여 야기되는 내부응력을 완화시킨다고 보고하였다[9]. 그리고 이러한 내부 응력의 완화로 인하여 PZT/Ag 복합체의 상전이 온도가 Ag양이 증가함에 따라 증가하는 것으로 보고하고 있다. 하지만 이 경우 은(Ag)입자가 나노입자는 아니다. 은(Ag)의 용점이 세라믹에 비하여 상대적으로 많이 낮기 때문에 복합체를 소결할 경우 은(Ag) 입자의 크기가 크게 성장한다. 따라서 강유전체/은(Ag) 나노입자의 경우 2차상이 나노입자이기 때문에 일어나는 효과가 무엇인지에 대한 연구가 아직까지는 보고된 바가 없다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-61-330-3183

Fax: +82-61-330-2909

E-mail: htchung@white.dongshinu.ac.kr

본 연구의 목적은 강유전체/은(Ag) 나노복합체를 합성하고, 은(Ag)이 세라믹내에 나노입자로 존재할 경우 어떤 특성이 나타나는 가를 연구하는 것이다. 본 연구에서는 은(Ag)의 소결 온도를 낮추기 위하여 고온 기압 소결법(hot-press sintering)을 사용하였으며, 무전해도금법을 이용하여 나노입자의 Ag를 얻었다. 본 연구에서는 강유전체로 PNN-PZT를 사용하였고 미세구조적 특징과 유전특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 PNN-PZT에 Cd를 약간 첨가하여 저온 소결이 일어나도록 하였다. 본 실험에서 택한 PNN-PZT의 조성은 $Pb_{0.98}Cd_{0.02}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.15}(Zr_{0.3}Ti_{0.7})_{0.85}O_3$ 이다. 각 성분의 산화물을 조성비에 맞게 혼합하여 에탄올내에서 ZrO_2 를 구석으로 사용하여 15시간 혼합하였다. 이를 건조하여 $850^\circ C$ 에서 3시간 동안 하소하였으며, 이 분말과 무전해 도금법으로 얻은 Ag를 이용하여 복합체를 제조하였다. 복합체의 제조 공정은 Fig. 1에 나타내었다. 고온 기압 성형은 $850^\circ C$ 에서 2 시간 동안 행하였다. 복합체 제조에 있어 은(Ag)을 0.1~20 vol%까지 변화시켰다. 미세구조는 TEM(Transmission Electron Microscope)을

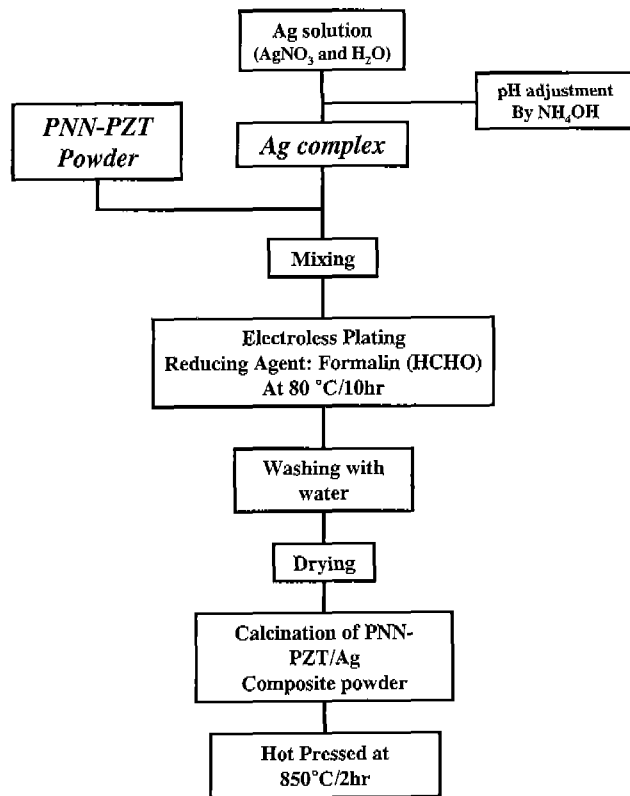


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

이용하여 관찰하였으며, XRD(X-ray Diffractometer)를 이용하여 결정구조적 특징을 고찰하였다. 유전특성은 Gain Phase Analyzer를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 무전해 도금후 건조시킨 분말의 XRD 패턴을 나타낸 그림이다. 은(Ag)이 첨가되지 않은 분말의 pattern에서 알 수 있듯이 $850^\circ C$ 에서 하소한 상태이기 때문에 결정성이 우수하지는 않으나 이차상이 없는 정방정(tetragonal)의 상이 합성되었다는 것을 알 수 있다. 은(Ag)의 양이 적을 경우 XRD로는 Ag 금속의 유무를 확인할 수 없었으나, Ag가 5 vol% 이상 첨가된 경우 Ag의 (100) peak이 나오는 것을 확인할 수 있었다. 이로부터 $AgNO_3$ 가 완전히 환원되어 Ag 금속의 형태로 분말내에 존재하고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 즉 무전해 도금법으로 $AgNO_3$ 를 환원하여 성공적으로 Ag 금속을 얻을 수 있었다. 분말 상태로 혼재하여 있는 PNN-PZT과 Ag 금속의 분말 형태를 확인하기 위하여 TEM 분석을 행하였으며 결과는 Fig. 3과 같다. 약 $1\mu m$ 정도의 PNN-PZT 입자가 있고 그 주위에 Ag 입자가 있다는 것을 확인할 수 있다. 재미있는 현상은 Ag 입자에 전자빔에 조사되면 계속 성장이 일어난다는 것이다. 그림에서 보면 Ag 입자가 작은 것도 있고 큰 것도 있는데 초

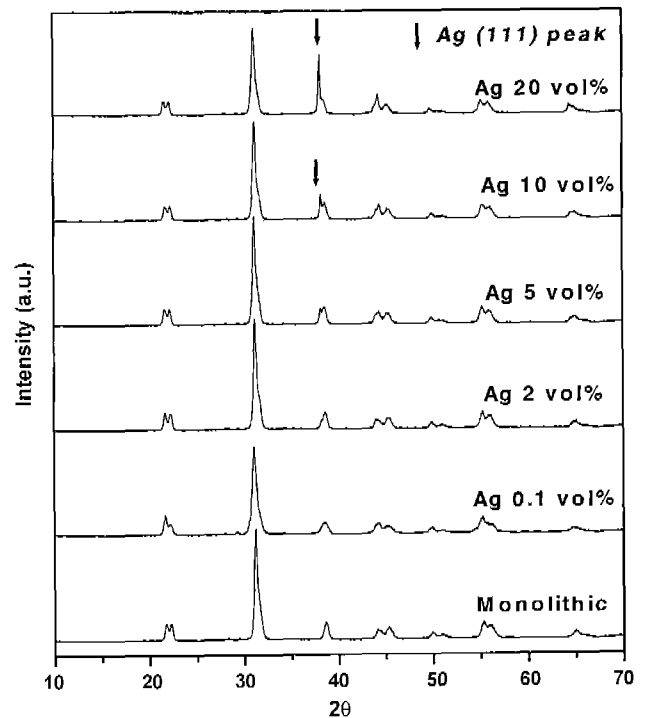


Fig. 2. X-ray Diffractometer results for monolithic and PNN-PZT/Ag powders after drying.

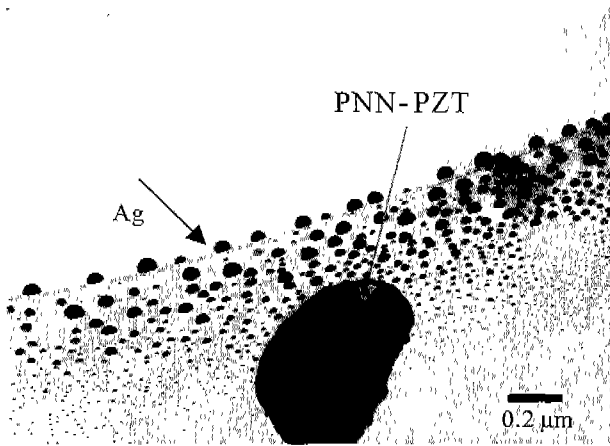


Fig. 3. TEM micrograph for PNN-PZT/Ag powder. Optical.

기에는 10 nm 정도 크기의 Ag 입자밖에 없었으나 전자빔에 의하여 성장하여 10배 이상의 성장이 일어난 Ag 입자가 관찰되었다. 따라서 본 그림에 나타나 있는 나노와 마이크로 입자의 Ag는 실제 분말내에 Ag가 이와 같은 형태로 있는 것을 보여주는 것은 아니라 전자빔에 의하여 성장한 Ag가 존재하는 형태를 나타낸다. 실제 무전해 도금법으로 얻는 Ag 입자가 실제로 나노사이즈로 존재하며 우리가 원하는 크기의 Ag 입자를 얻었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 850°C에서 2시간 고온 가압 소결을 행한 시편의 밀도를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 모든 시편이 상대밀도 99% 이상의 치밀한 구조를 하고 있다는 것을 알 수 있다. 하지만 Ag가 5~10 vol% 치환된 경우 좀 더 이론밀도에 근접한 값을 갖는다는 것을 알 수 있다. 이는 Ag에 의해 생긴 액상이 소결 중 입자의 재배열을 도와 일어난 현상이라고 생각된다. Fig. 5는 Ag가 5 vol% 치환된 소결체의 TEM 사진이다. Fig. 5(a)는 명시야상(bright-field image)이고, Fig. 5(b)는 암시야상(dark-field image)이다. 명시야상의 경우 PNN-PZT 입자내에 존재하는 Ag 입자를 분명히 확인할 수

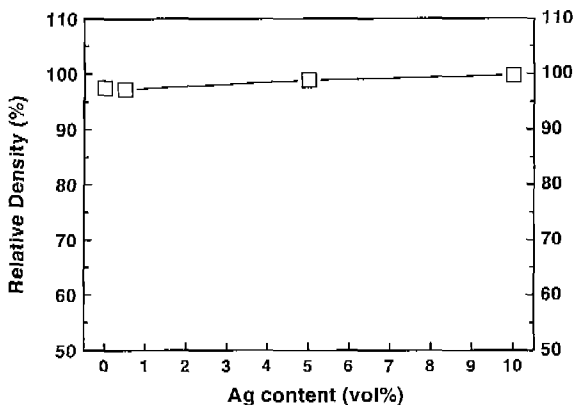
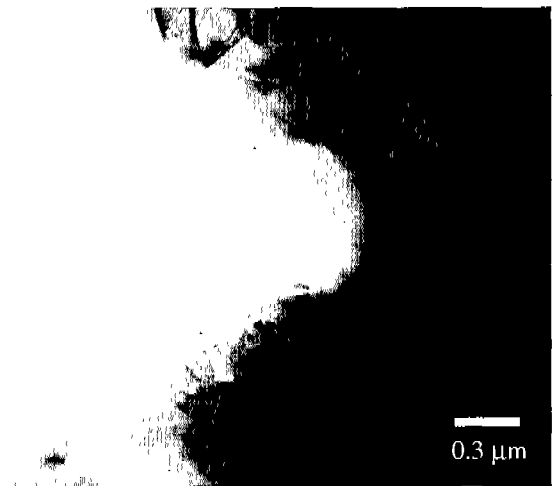
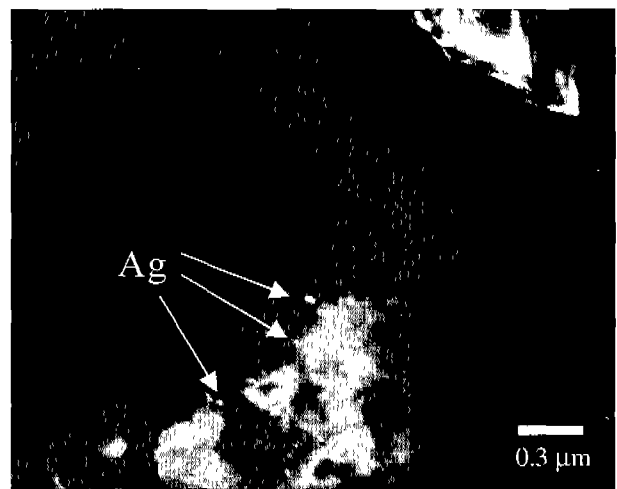


Fig. 4. Relative densities for the hot-pressed disc samples.



(a)



(b)

Fig. 5. TEM micrograph for PNN-PZT/Ag hot-pressed disc sample for Ag 5 vol%: (a) Bright-Field Image, (b) Dark-Field Image.

없었다. 따라서 본 연구에서는 회절상에서 Ag의 회절 spot을 얻고 그 중 (111) spot을 이용하여 Fig. 5(b)와 같은 암시야상을 얻었다. 암시야상에서 밝게 나타나는 부분들이 Ag이며, 여기서는 Ag의 시편내에서의 분포를 명확히 알 수 있었다. 그림에서 알 수 있듯이 Ag가 입자내에 고루 분산되어 있지 않다는 것을 알 수 있다. 비록 소결 전 분말의 경우 PNN-PZT와 Ag가 균일하게 분포하고 있었으나 소결된 시편내에서는 Ag 입자들이 불균일한 분포를 하고 있었다. 30 nm 전후의 Ag 입자도 관찰이 되기는 하나 대부분의 Ag 입자들이 응집되어 나노입자로 존재하지 못하고 마이크론 정도의 큰 입자로 성장하였음을 알 수 있다. 비록 고온 가압 소결법을 이용하여 850°C라는 일반적인 PZT의 소결 온도 보다 매우 낮고, Ag의 용융 온도 보다 낮은 온도에서 소결하였으나 Ag의 성장을 억제할 수는 없었다. Ag가 0.5 vol% 이하 첨가된 경우에는 비교적 균일하고 분포하고 있는

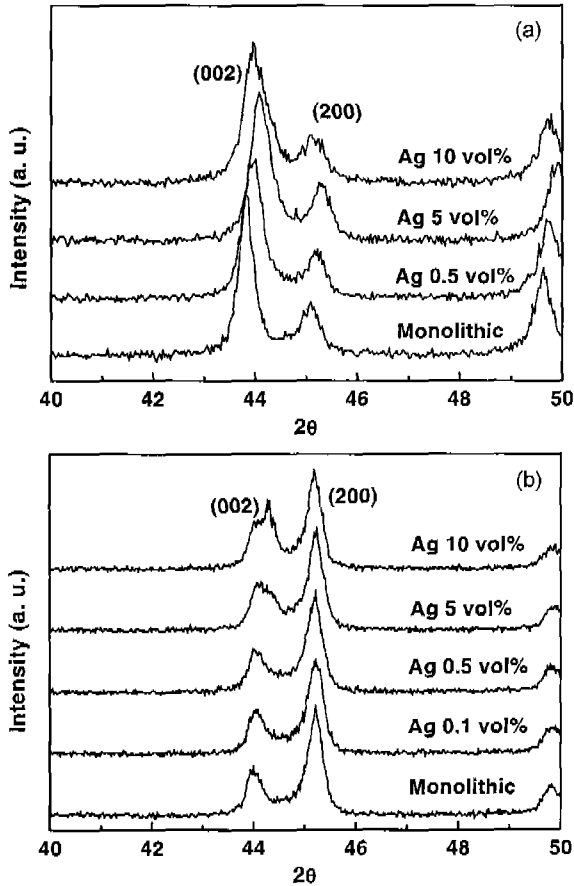


Fig. 6. (002)/(200) XRD patterns for PNN-PZT/Ag composite sample: (a) hot-pressed disc samples and (b) annealed powder samples.

Ag 나노입자를 얻을 수 있었다[10]. 하지만 이 경우 비록 Ag 나노 입자를 얻을 수 있기는 하였으나 양이 적어 뚜렷한 유전특성의 변화를 관찰할 수는 없었다. 따라서 현재로서는 Ag의 양이 좀 더 많은 경우에도 나노 입자의 상태를 유지할 수 있는 나노복합체의 제조방법을 찾아내는 것이 중요한 연구의 방향이라고 하겠다.

Fig. 6은 고온 가압 소결후 얻은 XRD 회절 pattern 중 (002)/(200) peak만을 확대한 그림이다. Fig. 6(a)는 고온 가압 소결한 시편에 대한 것이고, Fig. 6(b)는 고온 가압 소결후 얻은 시편을 분쇄하여 400°C에서 20분 열처리하여 내부응력을 제거한 분말 시편에 대한 결과이다. 두 경우 (002)/(200) peak의 비가 역전되어 있다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 정방정(tetragonal) 구조의 경우 (200)peak의 강도(intensity)가 (002) peak의 강도보다 크다. 하지만 Fig. 6(a)를 보면 이 비가 역전되어 오히려 (002) peak의 강도가 더 크다는 것을 알 수 있다. 이는 결정이 편향적으로 배열되어 있다는 것을 의미하는 것으로, 가압 소결 후 냉각과정에서 disc 형 시편의 지름방향으로 압축 응력이 작용되는데 이 압축 응력에 의하여 정방정의 c-축이 disc형 시편의 지름방향에 수직 방향으

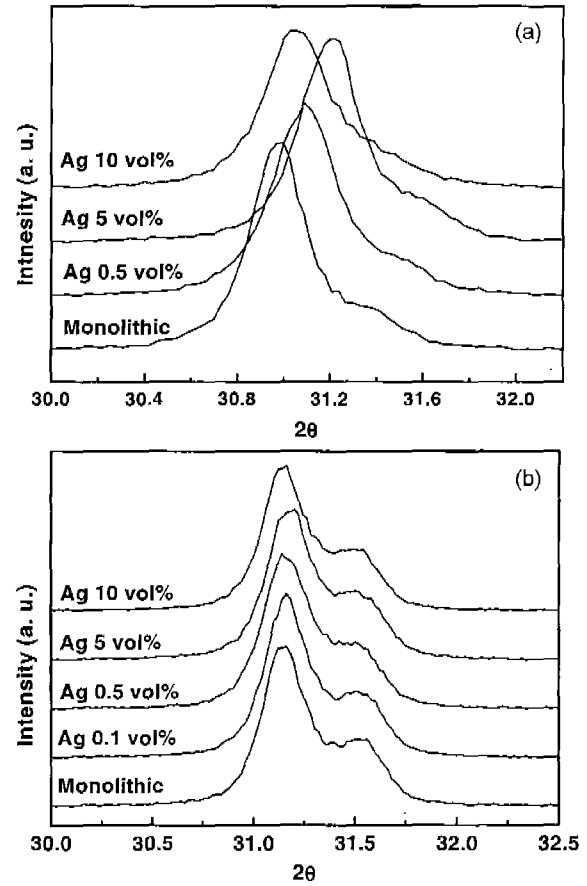


Fig. 7. (111) XRD patterns for PNN-PZT/Ag composite sample: (a) hot-pressed disc samples and (b) annealed powder samples.

로 배열하였기 때문임을 알 수 있다. 이러한 역전 현상은 Fig. 6(b)와 같이 분말로 만든 후 열처리한 경우 일반적인 정방정 형태의 비를 회복하는 것을 확인할 수 있었다. 여기서 재미있는 현상 중 하나는 peak의 위치변화이다. Fig. 6(a)의 경우 peak의 위치가 Ag의 양에 따라 변화하지만, Fig. 6(b)의 경우 변화가 없다는 것을 알 수 있다. 이러한 변화는 Fig. 7을 보면 더욱 뚜렷이 나타난다. 이는 (111)peak의 변화를 Ag 양에 따라 나타낸 것으로 고온 가압 성형한 disc시편의 경우 격자상수의 변화가 있지만[Fig. 7(a)], 400°C에서 20분 열처리한 경우 격자상수의 변화가 거의 없다[Fig. 7(b)]. 본 실험에서 격자상수에 영향을 주는 주요 요인은 가압 성형시 생기는 응력이다. 이미 위에서 기술한 바와 같이, 압축 응력이 격자상수 측정 방향의 수직 방향으로 인가되기 때문에 격자상수는 증가하게 된다. 하지만 Fig. 7(b)에서 보는바와 같이 온(Ag)이 5 vol% 첨가될 때 까지는 Ag의 양에 따라 격자상수가 감소한다. 이는 Ag에 의하여 응력이 완화되었기 때문이다. 즉 시편내에 존재하는 Ag에 의하여 고온 가압 성형시 야기된 응력이 완화되고 이로 인하여 격자상수가 감소한 것으로 판단된다[9-10]. 하지

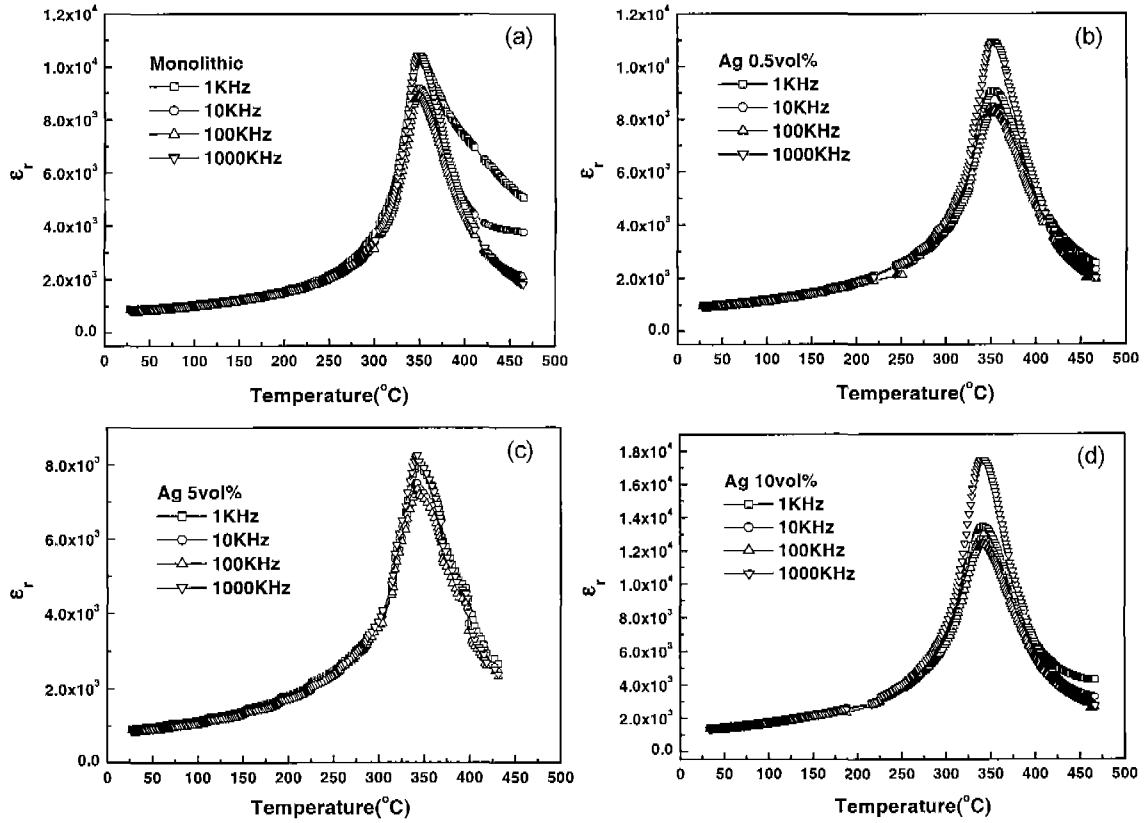


Fig. 8. Dependence of dielectric constant on temperature for various Ag content: (a) monolithic, (b) 0.5 vol% Ag, (c) 5 vol% Ag, and (d) 10 vol% Ag.

만 Ag가 10 vol% 첨가된 경우에는 격자 상수가 다시 증가하였다. 이 현상에 대하여는 좀 더 연구가 필요하다. 단지 Ag가 10 vol% 이상 첨가된 경우 오히려 은(Ag)에 의한 응력 완화가 적어지는 것으로 보여진다.

Fig. 8은 각 시편에 대하여 온도에 따른 유전율의 변화를 살펴본 것이다. 주파수에 대한 분산 영향을 살펴보기 위하여 주파수를 변화시켜 보았다. Monolithic의 경

우 상전이 온도 이상의 온도에서 주파수에 대한 분산이 일어났으나 상전이 이후 상온에서는 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다. 하지만 은(Ag)가 존재하는 경우 상전이 전후에도 분산이 전혀 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 이러한 원인은 현재 정확히 이해할 수 없으며 이 부분에 대한 연구는 좀 더 필요하다고 본다. 상전이 양상의 변화를 고찰하기 위하여 온도에 따른 역유전율(reciprocal dielectric constant)의 변화를 Fig. 9에 표시하였다. monolithic 과 복합체간의 상전이 양상이 거의 유사함을 알 수 있으며 은(Ag)에 의한 내부응력의 완화가 상전이에 큰 영향이 없음을 알 수 있다. 유전율은 Ag와 복합체를 이루는 경우 증가하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

PNN-PZT/Ag 나노 복합체를 성공적으로 제조할 수 있었다. 이 때 나노사이즈의 은(Ag) 입자를 얻기 위하여 무전해 도금법을 이용하였으며, 소결은 고온 가압 소결법(850°C/2 h)을 이용하였다. 은(Ag)은 소결체 내의 내부 응력을 완화시키는 효과가 있었으며, 유전율을 증가시켰다. 고온 가압 소결시 야기되는 압축응력에 의하여

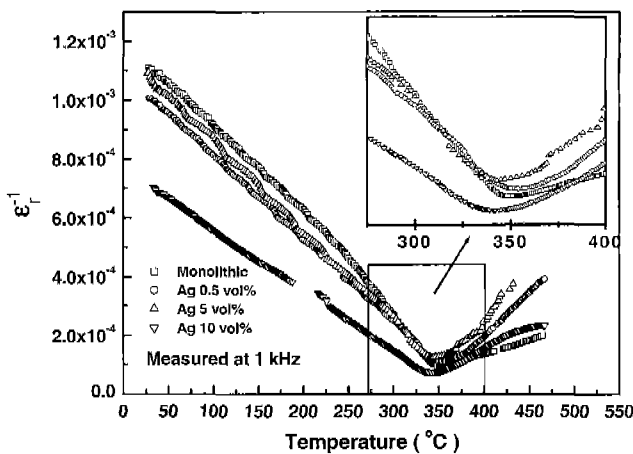


Fig. 9. Dependence of reciprocal dielectric constant on temperature for various Ag content at 1 kHz.

정방정의 c-축이 응력의 수직방향으로 편향 배열하는 현상을 관찰할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 학술진흥재단 선도연구자 지원 프로그램 (KRF-2000-041-E00543)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] K. Niihara, "New Design Concept of Structural Ceramics-Nanocomposites", J. Ceram. Soc. Jpn. 99[10] (1991) 974.
- [2] T. Ohji, A. Nakahira, T. Hirano and K. Niihara, "Tensile Creep Behavior of Alumina/Silicon Carbide Nanocomposite", J. Am. Ceram. Soc. 77[12] (1994) 3259.
- [3] T. Hirano and K. Niihara, "Microstructure and Mechanical Properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Composites", Mater. Lett. 22[5-6] (1995) 249.
- [4] T. Sekino, J.-H. Yu, Y.-H. Choa, J.-S. Lee and K. Niihara, "Reduction and Sintering of Alumina/Tungsten Nanocomposite", J. of Ceram. Soc. Of Japan 108[6] (2000) 541.
- [5] T. Nakayama, Y.H. Choa, T. Sekino and K. Niihara, "Powder Preparation and Microstructure for Nano-Sized Metallic Iron Dispersed MgO Based Nanocomposites with Ferromagnetic Response", J. of Ceram. Soc. of Japan 108[9] (2000) 781.
- [6] T. Sekino, T. Nakajima, S. Ueda and K. Niihara, "Reduction and Sintering of a Nickel-Dispersed-Alumina Composite and Its Properties", J. Am. Ceram. Soc. 80[5] (1997) 1139.
- [7] C.S. Kim, Y.S. Oh, W.S. Cho, D.S. Lim and D.S. Cheong, "In situ fabrication of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanocomposite using a commercial polymer", J. Alloys and compounds 274 (1998) 229.
- [8] D.S. Cheong, K.T. Hwang and C.S. Kim, "High-Temperature Strength and Microstructural Analysis in $\text{Si}_3\text{N}_4/20\text{-vol\%}\text{-SiC}$ Nanocomposite", J. Am. Ceram. Soc. 82[4] (1999) 981.
- [9] H.J. Hwang, T. Nagai, T. Ohji, M. Sando, M. Toriyama and K. Niihara, "Curie Temperature Anomaly in Lead Zirconate Titanate/Silver Composites", J. Am. Ceram. Soc. 81[3] (1998) 709.
- [10] H.T. Chung, D.S. Cheong and C.S. Kim, "The Role of Nanoparticles in PNN-PZT/Ag Nanocomposite", Submitted to J. Am. Ceram. Soc.