

논문 17-2-10

Y 치환에 따른 $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbZrO_3-PbTiO_3$ 세라믹의 압전특성 및 적층형 압전 액츄에이터 응용

Piezoelectric Properties of Y-Substituted $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbZrO_3-PbTiO_3$ Ceramics and Their Application to Multilayer Piezoelectric Actuators

권정호¹, 최문석¹, 이대수², 정연학¹, 김일원², 송재성³, 정순종³, 이재신^{1,a}
(Jeong-Ho Kwon¹, Mun-Seok Choi¹, Dae-Su Lee², Yeon-Hak Jeong¹, Ill-Won Kim²
Jae-Sung Song³, Soon-Jong Jeong³, and Jae-Shin Lee^{1,a})

Abstract

The effects of Y_2O_3 -substitution on the piezoelectric properties of $Pb[(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.15}(Zr_{1/2}Ti_{1/2})_{0.85}]O_3$ ceramics were investigated. It was found that Y^{3+} ions incorporate into Pb-sites of the ceramics, resulting in a increased lattice anisotropy and formation of Pb-vacancies. As a result, an orthorhombic-tetragonal phase transition was induced when $x>0.005$. At the morphotropic phase boundary of $x=0.005$, piezoelectric constants(k_p , k_{33} , and d_{33}) showed maximum values of 0.53, 0.58, and 350pC/N, respectively. A 30-layer actuator fabricated with the above material showed a maximum strain of 0.12% under 100V DC bias.

Key Words : PZT, PNN, Piezoelectric, Actuator, Low temperature sintering

1. 서론

적층형 압전세라믹스 부품 제조공정에 있어서 세라믹스와 내부전극을 동시에 소결해야 하는 공정상의 문제점과 내부 전극재인 Pd이 고가인 문제점을 가지고 있기 때문에 압전세라믹스 소재의 저온소결화 필요성이 증가되고 있다[1,2]. 소결온도를 낮추는 방법으로는 1) 분말의 미분화[3], 2) 저융점 소결조제의 첨가[4], 3) donor 치환[5], 4) 과잉의 PbO첨가[6] 등이 보고되었다. 일반적으로, 저융점 산화물을 첨가함으로써 소결온도를 낮출 수 있으

나, 첨가된 소결조제에 의해 압전성도 동시에 저하되기 때문에, 압전특성의 저하 없이 소결온도를 낮추기 위해서는 donor를 치환하는 방법이 유리하다.

여러 가지 donor 불순물 중에서 이트륨을 PZT계에 첨가한 보고는 많지 않은 편이다. 김[7] 등에 의해 보고된 $(Pb,Ba)(Zr,Ti)O_3$ 에 Y_2O_3 를 0.1wt.% 첨가했을 때 소결밀도와 압전상수가 증가하고 전계유기 왜형율이 증가한다고 보고하였다. 그러나 그들의 결과에서는 압전상수 d_{31} 값이 140pC/N으로 낮은 편이었으며, 소결온도 또한 1300°C 이상으로 높아서 실용성이 낮은 문제가 있었다. 최근 Beitollahi와 Khezri는 이트륨을 PZT(53/47)의 Pb 원자자리에 치환한 결과 Y의 고용도가 2.5mol% 정도이고 고용도 이상의 조성에서는 사방정-정방정 상전이를 유발하는 것으로 보고하였다[8]. 그러나 이들 역시 이트륨 도핑으로 유전율과 압전상수의 향상은 얻지 못하였다.

이상과 같은 배경에서 본 연구에서는 2성분계 PZ-PT계 대신에 삼성분계 PNN-PZ-PT 계에 대

1. 울산대학교 첨단소재공학부
(울산시 남구 무거2동 산 29)
2. 울산대학교 물리학과
3. 한국전기연구원 전자기소자연구그룹
a : Corresponding Author : ljs115@hitel.net
접수일자 : 2003. 8. 28
1차 심사 : 2003. 9. 26
2차 심사 : 2003. 10. 15
심사완료 : 2003. 11. 10

한 Y 치환 효과를 살펴보았다. 삼성분계 기본조성은 예비실험을 통하여 d_{33} 가 400pC/N로 비교적 높은 0.15Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.85Pb(Zr_{1/2}Ti_{1/2})O₃를 선택하였다. 또한 상기 소재를 이용하여 단판형과 적층형 액추에이터를 제작하여 전계유기 왜형 특성을 살펴봄으로써 적층형 압전액추에이터의 응용 가능성도 살펴보았다.

2. 실험 방법

2.1 시편 제조

2.1.1 단판형

본 연구에서 선택한 조성은 다음과 같다.

$(\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x)[(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.15}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_{0.85}]\text{O}_3$ ($x=0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05$) (이하 PYNN-PZT로 표기함)

순도가 99.9%이상인 PbO, Y₂O₃, NiO, Nb₂O₅, ZrO₂, TiO₂ 분말을 출발원료로 사용하였다. B-site 원소의 산화물인 NiNb₂O₆ 및 ZrTiO₄ 상을 1100°C에서 고상반응법으로 제조한 후 PbO와 Y₂O₃분말을 첨가하여 24시간동안 습식 혼합한 후, 850°C에서 2시간동안 2차 하소를 하였다. 5wt.% PVA를 결합제로 첨가하여 약 100MPa의 압력하에서 직경이 18mm인 원판형 성형체를 만든 다음, 1000°C에서 2시간 동안 소결하였다. 얻어진 소결체를 두께가 1mm가 되도록 표면을 연마하고, 양면에 Ag전극을 부착한 다음, 120°C의 실리콘 절연유에 담그어 3kV/mm 전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였다.

2.1.2 적층형

적층형 압전액추에이터 제작에 테이프주입법을 이용하였다. PYNN-PZT 분말에 용매와 분산제를 첨가하여 24시간 동안 1차 혼합한 후 결합제와 가소제를 첨가하여 다시 24시간 동안 2차 혼합하여 세라믹 슬러리를 제조하였다. 탈포과정을 거친 슬러리를 이용하여, 높이가 200 μm 인 doctor blade 장치로 green sheet를 제작한 후 30층을 Ag/Pd (80/20)전극과 교대로 적층하여 10¹⁷×10¹⁷×1.7¹⁷(mm)의 크기로 절단하고 소결하였다. 소결체를 역시 3kV/mm의 전계하에서 30분간 분극처리하였다.

2.2 측정

분극처리한 시편을 상온에서 24시간 유지한 후 impedance analyzer (HP 4194A)를 이용하여 공진 및 반공진법으로 전기기계 결합계수(k_p , k_{33})를 측정하였으며, Berlincourt Piezo d_{33} -meter (CPDT 3300, Channel Products)를 이용하여 압전상수(d_{33})

를 측정하였다. SEM과 XRD로 시편의 미세구조와 결정구조를 각각 분석하였고, He-Ne 레이저 광간섭계를 이용하여 시료의 전계유기 왜형율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 Y 치환량의 변화에 따른 PYNN-PZT 세라믹스의 X선 회절패턴의 변화를 나타내었다. 전체적으로 perovskite 결정구조를 나타내었으나, Y치환량 x 가 0.01 이상이면 Y₂O₃가 전량 고용되지 않고 2차상으로 남는 것을 알 수 있다. 또한 44° 부근의 (200) 회절선을 자세히 관찰하면 Y의 치환량이 증가함에 따라 (200)과 (002) 피크로 분리가 일어남을 볼 수 있다.

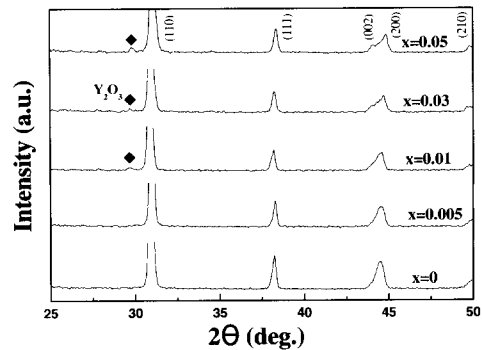


그림 1. 조성변화에 따른 PYNN-PZT 세라믹스의 XRD 패턴.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns as a function of composition x for PYNN-PZT ceramics sintered at 1000°C.

X선 회절분석 결과로부터 격자상수와 단위격자 부피의 변화를 계산하여 그림 2에 나타내었다. 그림으로부터 알 수 있는 중요한 사실은 Y를 첨가하지 않은 PNN-PZT는 사방정을 가지나 Y를 Pb 자리에 0.005이상 치환하면 정방정을 갖게 되며 격자 이방성 또한 Y의 치환량이 증가함에 따라 증가한다는 점이다. Y³⁺ 이온은 이온반경이 0.90Å이고, 산소이온의 이온반경은 1.32Å이므로 반경비가 0.682가 되어 산소 6배위 자리가 안정하다. 따라서 perovskite 구조에서 4배위 자리인 B-site 보다 6배위 자리인 Pb-site에 치환 될 것으로 보인다. 그

립에서 Y 치환량이 증가함에 따라 단위격자체적이 감소한 결과 또한 이러한 가정을 뒷받침한다. 그러나 원자가가 3가인 Y^{3+} 이온이 2가인 A-site의 Pb^{2+} 자리에 치환됨으로써 전하중성을 위해 Pb^{2+} 자리의 공공이 생성된다[7]. 따라서 Y가 치환됨에 따라 격자비틀림이 유발되고 내부 응력이 증가하므로, 이를 해소하기 위해 사방정-정방정 상전이가 일어난 것으로 사료된다[9]. 이와 유사한 현상은 Y를 치환한 PZT(53/47)계와 Bi_2O_3 를 첨가한 PNN-PZT계에서도 관찰되었다[8,10].

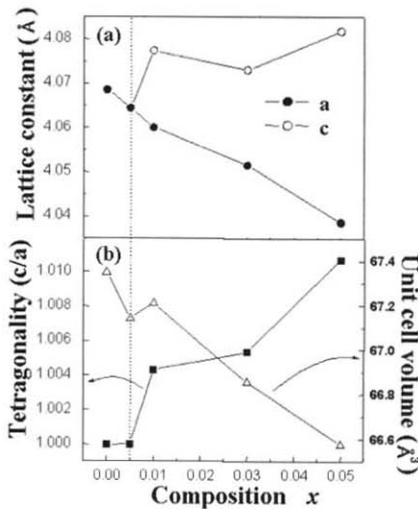


그림 2. 조성변화에 따른 PYNN-PZT 세라믹스의 (a)격자상수와 (b)이방성 및 단위격자부피.

Fig. 2. (a)Lattice constant, (b) tetragonality and unit cell volume of PYNN-PZT ceramics as a function of the composition x.

그림 3에 Y 치환량 x의 변화에 따른 PYNN-PZT 세라믹스의 표면 미세구조의 변화를 나타내었다. 전반적으로 치밀한 미세조직을 나타내었으나 평균입도는 Y가 치환되지 않은 PMN-PZT의 경우 $1.8\mu m$ 에서 $x=0.005$ 일 때 $2.1\mu m$ 로 증가하였다가 그 이상 x가 증가하면 입도가 감소하였다. 이러한 결과는 두 가지 상반된 영향에 의한 것으로 보인다. Y 치환량인 x가 고용도 이하일 때는 Y가 Pb 자리에 치환되면서 생성된 Pb 공공에 의해 고체확산을 촉진시키지만, Y를 고용도 이상으로 과다하게 첨가하면 입계에 잔류하는 Y_2O_3 상에 의해 입자성장이 억제되는 결과를 동시에 초래하기 때문이다[11].

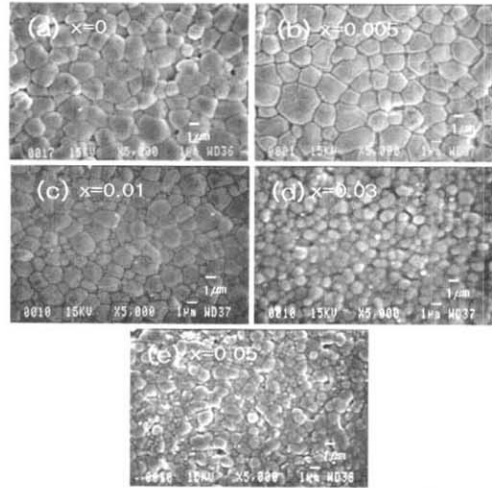


그림 3. 조성변화에 따른 PYNN-PZT 세라믹스의 미세구조.

Fig. 3. Surface SEM micrographs of PYNN-PZT ceramics as a function of the composition x.

그림 4에 Y 치환량의 변화에 따른 PYNN-PZT 세라믹스의 상온유전율과 큐리점의 변화를 나타내었다. 큐리점은 상대유전율이 최대가 되는 온도를 측정하여 구하였다. 상대유전율은 사방정 구조일 때 정방정구조 보다 높은 값을 나타내었다. $x=0.005$ 일 때 상대유전율이 갑자기 낮아지는 것은 상경계이기 때문으로 추측된다. 큐리점은 Y의 치환량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 그림 2에서 볼 수 있듯이 Y가 Pb 자리에 치환됨에 따라 Y 치환량이 증가할수록 격자 이방성이 증가하였기 때문이다. PZT계에서도 격자 이방성이 증가할수록 큐리점이 증가하는 것은 잘 알려져 있다.

Y 치환에 따른 전기기계결합계수 k_p 와 k_{33} 의 변화를 그림 5에 나타내었다. 상경계인 $x=0.005$ 일 때 $k_p=53.2(\%)$, $k_{33}=67.5(\%)$ 로 가장 우수한 압전특성을 나타내었으며, $x \geq 0.01$ 에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 이 결과는 다음의 두가지 요인에 의한 것으로 사료된다. 첫째는 PZ-PT의 상경계에서 가장 우수한 압전특성을 얻을 수 있는 것은 잘 알려져 있듯이 상경계에서 분극이 가장 용이하게 된다 [12]. 둘째는 그림 3에서 살펴보았듯이 이 때 결정 입도가 가장 크고 치밀한 미세구조를 가진다. 입도가 증가할수록 분극시 분극벽 이동을 억제하는 입

계의 pinning 효과를 감소시킴으로써 역시 분극이 용이하게 된다[13,14].

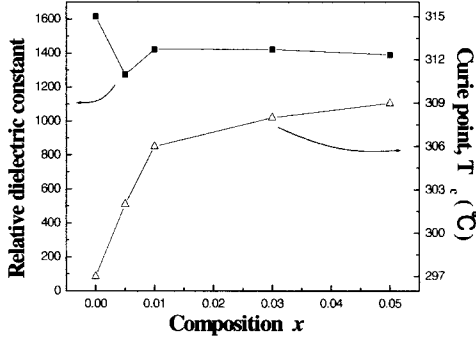


그림 4. 조성변화에 따른 PYNN-PZT 세라믹스의 상대유전율과 상전이 온도.

Fig. 4. Relative dielectric constant and Curie point of PYNN-PZT ceramics as a function of the composition x .

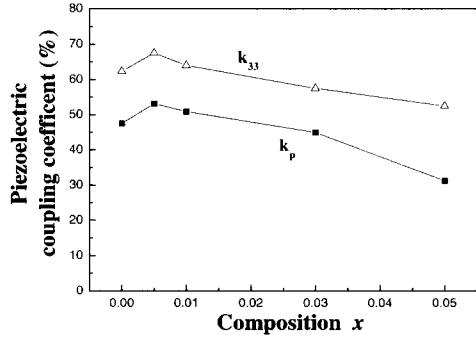


그림 5. 조성변화에 따른 PYNN-PZT 세라믹스의 전기기계결합계수.

Fig. 5. Piezoelectric coupling coefficients (k_p , k_{33}) of PYNN-PZT ceramics as a function of the composition x .

그림 6에 시편의 압전상수(d_{33})의 계산치와 측정치를 비교하여 나타내었다. 3축 종방향 압전상수는 식 (1)과 같이 표시할 수 있다.

$$d_{33} = k_{33} \sqrt{\epsilon_3^T S_{33}^E} \quad (1)$$

윗 식에서 탄성계수 S_{33}^E 은 식 (2)와 (3)을 이용하여 공진자의 밀도, 두께, 병렬공진주파수(fp)를 측정하여 구할 수 있다.

$$S_{33}^E = \frac{S_{33}^D}{1 - k_{33}^2} \quad (2)$$

$$S_{33}^D = \frac{1}{4\rho f_p^2 \cdot t^2} \quad (3)$$

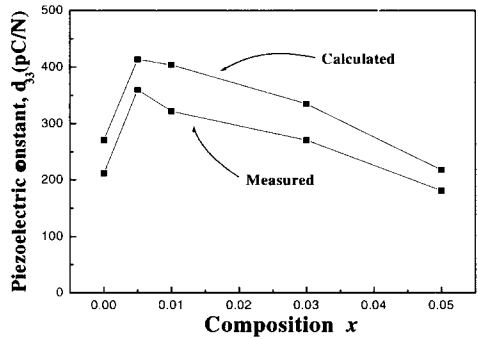


그림 6. 조성변화에 따른 PYNN-PZT 세라믹스의 압전상수(d_{33}).

Fig. 6. Piezoelectric coefficient, d_{33} , of PYNN-PZT ceramics as a function of the composition x .

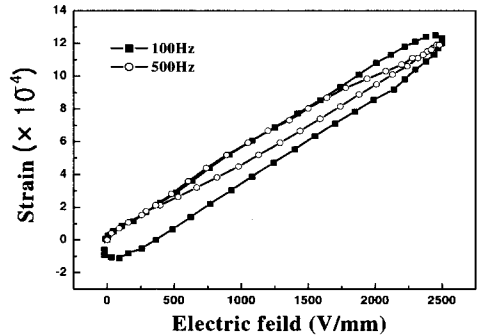


그림 7. 적층세라믹 액츄에이터의 전계유기왜형.

Fig. 7. Electric field-induced strain of a 30-layer ceramic actuator.

계산치는 실측치보다 약 20% 정도 높은 결과를 보였지만 Y 치환량의 변화에 따른 변화 경향은 실측치와 잘 일치한다. 상경계인 $x=0.005$ 에서 최대치의 압전상수를 나타낸 것은 이때 전기기계결합계수 k_{33} 와 탄성계수 S_{33} 가 최대를 보였기 때문이다. 이러한 결과 역시 이 때 가장 치밀한 미세조직을 가지고 상경계 조성을 가졌기 때문이다.

그림 7에 상경계 조성으로 제작한 적층형 압전 세라믹 액츄에이터의 전계유기 왜형 특성을 나타내었다. 제작된 액츄에이터에서 세라믹 단층의 두께는 $40\mu\text{m}$ 이었고, 이를 30층을 적층하여 전체 크기는 $10\times 10\times 1.7\text{ mm}$ 이었다. 왜형율은 전계에 직선적으로 비례하였으며, 전계 증가시와 하강시 변형거동에 이력을 나타내었다. 2.5 kV/mm 의 전계에서 최대 변형율은 0.12%임을 알 수 있다. 인가 전계의 주파수를 100Hz와 500Hz로 변화시켰을 때 최대 변형율은 변화가 없었으나 이력률이 각각 19%, 9.65%로 주파수가 높을 때 더 낮은 이력율을 나타내었다. 이는 정방정계와 능면정계가 혼재된 상경계 영역의 압전세라믹스 재료는 180° 분역과 90° , 71° , 107° 분역과 같은 non- 180° 분역들로 구성되어 있다. 분역 이동도 면에서 180° 분역보다 non- 180° 분역의 이동도가 낮다. 이들 non- 180° 분역 이동속도가 결정내 변위와 이온의 이동에 의하여 제한된다. 따라서 인가 전계의 주파수가 증가할수록 non- 180° 분역의 재배열이 전계 방향에 동조하지 못하게 되어 변형에 대한 기여도가 감소한다. 따라서 높은 주파수에서는 전계유기변위만이 지배적으로 나타나게 되어, 이력 폭의 감소가 발생하는 것으로 사료된다[15].

4. 결론

적층형 압전액츄에이터의 응용을 위해 Y^{3+} 이온의 치환량 x 를 0~0.05 범위에서 변화시켜 얻은 PNN-PZT 세라믹스의 소결특성 및 압전, 전계유기변형 특성을 살펴 보았다. Y를 치환한 결과 Y^{3+} 이온은 Pb^{2+} 자리에서 치환되어 PNN-PZT 세라믹스의 사방정-정방정 상전이를 유발하였고, 소결성을 향상시켜 입도와 밀도를 향상시켰다. 상경계인 $x=0.005$ 일 때 가장 치밀한 미세구조를 나타내어 k_p 와 d_{33} 가 가장 높았다.

또한 $(\text{Pb}_{0.995}\text{Y}_{0.005})[(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.15}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})_{0.85}]\text{O}_3$ 세라믹스와 내부전극으로 Ag/Pd(8/2)을 사용하여 1000°C 의 낮은 소결온도에서 제작한 적층액츄에이

터는 100V의 낮은 구동전압에서 0.12%의 우수한 변위특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업의 일환인 '차세대소재성형기술개발사업단'의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] K. Murakami, D. Dong, H. Suzuki, and S. Kaneko, "Microanalysis of grain-boundary on low-temperature sintered $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics with complex oxide additives", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, Part 1(9B), p. 5457, 1995.
- [2] S. Kaneko, D. Dong, and K. Murakami, "Effect of simultaneous addition of BiFeO_3 and $\text{Ba}(\text{Cu}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ on lowering of sintering temperature of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 81, No. 4, p. 1013, 1998.
- [3] E. Nieto, J. F. Fernandez, C. Moure, and P. Duran, "Multilayer piezoelectric devices based on PZT", J. Mater. Sci. Mater. Elec., Vol. 7, p. 55, 1996.
- [4] J. H. Moon, H. M. Jang, and B. D. Yoo, "Densification behaviors and piezoelectric properties of MnO_2 , SiO_2 -doped $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 Ceramics", J. Mater. Res., Vol. 8, No. 12, p. 3184, 1993.
- [5] H. S. Yoon, H. S. Jeong, I. H. Im, K. H. Yoon, and C. Y. Park, "Piezoelectric and electro-induced strain properties of $(\text{Pb}_{1-2x/3}\text{Bi}_x)[(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.4}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})_{0.6}]\text{O}_3$ Ceramics with the Substitution of Bi_2O_3 ", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 10, No. 5, p. 434, 1997.
- [6] B. G. Jeon, H. D. Nam, and S. T. Kim, "Effects of excess PbO and ball-milling on the microstructure, sintering behavior and mechanical properties of PZT ceramics",

- J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 32, No. 6, p. 726, 1995.
- [7] K. S. Kim, K. H. Yoon, H. S. Yoon, H. I. Hong, J. H. Yoo, and C. Y. Park, "Dielectric and electrostrictive properties of (Pb,Ba)(Zr,Ti)O₃ ceramics with Y₂O₃ addition", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 9, No. 6, p. 551, 1996.
- [8] A. Beitollahi and C. Khezri, "Effect of the addition of Y₂O₃ on the structure, microstructure and piezoelectric properties of PZT(53/47)", J. Mater. Sci. Mater. Elec., Vol. 12, p. 707, 2001.
- [9] Y. B. Kim and E. S. Lee, "Microstructure and dielectric properties in 40Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-30PbTiO₃-30Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O₃ ceramics with excess 91Pb-9WO₃ addition," J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 34, No. 3, p. 281, 1997.
- [10] H. S. Yoon, H. S. Jeong, I. H. Im, K. H. Yoon, J. H. Kim, and C. Y. Park, "Piezoelectric and electro-induced strain properties of (Pb_{1-2x/3}Bi_x)(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.4}(Ti_{0.6}-Zr_{0.4})_{0.6}O₃ ceramics with the substitution of Bi₂O₃", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 10, No. 5, p. 434, 1997.
- [11] J. H. Kim, K. S. Lee, D. H. Lee, and C. Y. Park, "Variations of ferroelectric properties with the addition of yttrium acetate in the Pb(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ thin films prepared by sol-gel processing," J. of KIEEME(in Korean), Vol. 8, No. 3, p. 261, 1995.
- [12] K. H. Yoon, K. S. Kim, and B. S. Choi, "Piezoelectric and electric field induced strain properties of PMW-PNN-PZT ceramics with the substitution of Ba", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 14, No. 1, p. 20, 2001.
- [13] S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Shulz, and L. E. Cross, "Dielectric properties of lead-magnesium Niobate ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 67, No. 5, p. 311, 1984.
- [14] K. H. Yoon, H. S. Yoon, J. H. Yoo, and C. Y. Park, "Dielectric and piezoelectric properties of PMW-PNN-PZT system ceramics", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 13, No. 3, p. 214, 2000.
- [15] M. S. Yoon and H. G. Chae, "The effect of Non-180° domain on the piezoelectric and dielectric properties of the PSN-PZT ceramics under alternation strong electric field", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 37, No. 9, p. 871, 2000.