

# Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> 세라믹의 압전특성 및 적층형 압전 Actuator에 관한 연구

최해윤, 권정호, 이대수\*, 김일원\*, 송재성\*\*, 정순중\*\*, 이재신  
울산대학교 첨단소재공학부, 울산대학교 수학과 및 물리기술학부\*  
한국전기연구원 전자기소자연구그룹\*\*

## Piezoelectric Properties of Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> Ceramics doped with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Their Application to Multilayer Piezoelectric Actuators

Hae-Yun Choi, Jeong-Ho Kwon, Dae-Su Lee\*, Ill-Won Kim\*  
Jae-Sung Song\*\*, Soon-Jong Jeong\*\*, Jae-Shin Lee  
School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan  
\*Department of Physics, University of Ulsan  
\*\*Electric & Magnetic Devices Group, KERI

### Abstract

Piezoelectric properties of (Pb<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>)(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.15</sub>(Zr<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)<sub>0.85</sub>O<sub>3</sub> (x=0~0.05) ceramics were investigated. The stoichiometric PNN-PZT ceramics required the sintering temperature above 1100°C, but the addition of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the PNN-PZT ceramic lowered the sintering temperature down to 1000°C. In case of x=0.005, the electro-mechanical coupling factor(k<sub>p</sub>), the piezoelectric constant(d<sub>33</sub>), and the maximum strain ratio of PNN-PZT ceramics sintered at 1000°C were 53.1%, 395pC/N, and 2200×10<sup>-6</sup>, respectively. A 30-layer piezoelectric actuator(10×10×1.7mm) fabricated with the above material showed the maximum strain of 2.09μm under 100V DC bias.

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

### 1. 서 론

적층형 압전세라믹 부품 제조공정에 있어서 세라믹스와 내부전극을 동시에 소결해야 하는 공정상의 문제점과 내부 전극재인 Pd이 고가인 문제점을 가지고 있기 때문에 압전세라믹 소재의 저온소결화 필요성이 증가되고 있다.<sup>1, 2)</sup> 소결온도를 낮추는 방법으로는 1) 분말의 미분화<sup>3)</sup>, 2) 소결첨가제에 의한 방법<sup>4)</sup>, 3) donor치환<sup>5)</sup>, 4) 과잉의 PbO첨가<sup>6)</sup>, 5) 소결온도가 낮은 Pb계의 페로브스카이트 재료의 사용<sup>7)</sup> 등이 있다. 일반적으로, 소결온도는

저융점 산화물을 첨가함으로써 낮출 수 있으나, 이러한 저융점 산화물에 의해 압전성의 저하를 초래하기 때문에, 압전특성의 저하 없이 소결온도를 낮추기 위해서는 donor를 치환하는 방법이 유리하다.

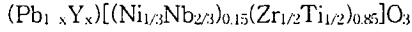
따라서 본 연구에서는 우수한 압전 특성을 나타내는 0.15Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.85Pb(Zr<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>를 주 조성으로 선택하여 소결온도와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 소결성과 압전특성을 조사하였다. 또한 상기 소재를 이용하여 단판형과 적층형 액츄에이터를 제작하여 전기유기 변위특성을 살펴보았다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편의 제조

#### 2.1.1 단판형

본 연구에서 선택한 조성은 다음과 같다.



( $x=0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05$ ) (이하 PYNNZT)

사용 원료는 99.9%이상의 고순도  $\text{PbO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ 이었다.  $1100^\circ\text{C}$ 에서 혼합분말 원료를 하소하여 B-site 원소의 산화물인  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  및  $\text{ZrTiO}_2$ 상을 제조한 후  $\text{PbO}$ 와  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 분말을 첨가하여 24시간동안 습식혼합후  $850^\circ\text{C}$ 에서 2시간동안 2차 하소를 행하였다. 적당량의 바인더를 첨가하여 조립화한 후 약 100MPa로 가압성형하여  $950\sim 1200^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소결하였다. 얻어진 소결체를 두께가 1mm가 되도록 표면연마를 한 후 양면에 Ag전극을 부착한 다음, 실리콘 오일 중에서  $120^\circ\text{C}$ 의 온도를 유지하며 3kV/mm 전계를 30분간 인가하여 분극처리하였다.

#### 2.1.2 적층형

적층형 압전 액츄에이터 소자의 제작에 테이프 주입법을 이용하였다. 원료분말에 용매와 분산제를 첨가하여 24시간 동안 1차 혼합한 후에 결합제와 가소제를 첨가하여 다시 24시간 동안 2차 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 탈포과정을 거친 슬러리를 이용하여, 높이가  $200\mu\text{m}$ 인 doctor blade 장치로 green sheet를 제작한 후 30층을 적층하여  $10^L \times 10^W(\text{mm})$ 의 크기로 절단하고 3kV/mm로 30분간 분극처리를 하였다.

### 2.2 측정

24시간 경과 후 Impedance Analyzer (HP 4194A)를 이용하여 공진 및 반공진법으로 상대유전율( $\epsilon_r$ ) 및 전기기계결합계수( $k_p$ )를 측정하였으며, Berlincourt Piezo  $d_{33}$ -meter (CPDT 3300, Channel Products, OH 44022)를 이용하여 압전상수( $d_{33}$ )를 측정하였다. SEM과 EDS로 미세구조 및 성분 분석을 하였고, XRD를 이용하여 결정구조를 관찰하였으며, He-Ne 레이저 광간섭계를 이용하여 시료의 전계유기 변위를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 0.15PNN-0.85PZT조성에서 A-site인

$\text{Pb}^{2+}$ 이온 자리에  $\text{Y}^{3+}$ 이온의 치환량을 변화시켜 소결한 시료들의 소성수축 곡선이다. Y를 첨가하지 않은 PNN-PZT에 비교하여 Y를 치환한 경우 소결온도가  $1000^\circ\text{C}$  이상에서 더 높은 수축율을 얻을 수 있었다. 또한 Y의 치환량이 증가할수록 수축률도 증가하였다.

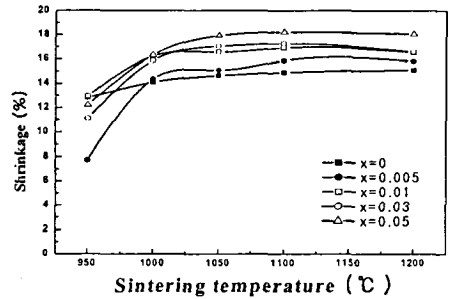


Fig. 1. The shrinkage of PYNNZT ceramics.

그림 2에  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 의 첨가량과 소결온도에 따른 PNN-PZT 세라믹스의 평균입도를 나타내었다.  $x=0$  일때 최대 grain size는  $1100^\circ\text{C}$ 와  $1200^\circ\text{C}$ 에서 모두  $3.4\mu\text{m}$ 이었다.  $1000^\circ\text{C}$ 와  $1050^\circ\text{C}$ 의 소결온도에서 grain size는  $x=0.005$ 일 때 최대였으며, 그 크기는 각각 2.1,  $3.3\mu\text{m}$ 이었다.  $1100^\circ\text{C}$ 와  $1200^\circ\text{C}$ 의 고온 영역에서는  $x=0.01$ 일 때 최대로 각각 4.2,  $7\mu\text{m}$ 이었다. 이는  $\text{Y}^{3+}$ 이온의 고용한계가 소결온도에 따라 변하며 그 범위는  $x=0.005\sim 0.01$ 임을 의미한다.

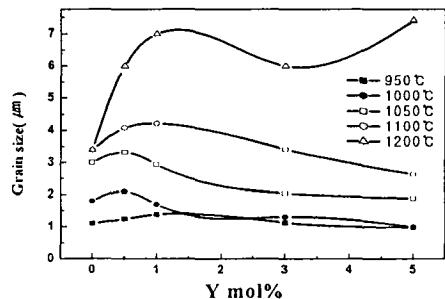


Fig. 2. The effect of Y-addition on the average grain size of PYNNZT ceramics.

그림 3은 1000°C에서 소결한 PYNNZT 세라믹스의 XRD 회절패턴이다.  $Y^{3+}$  이온의 치환량이 증가함에 따라 (002)면과 (200)면의 피크의 분리되는 정도가 증가한다. 이로써  $Y_2O_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 격자 정방성이 증가함을 알 수 있으며 그 정도를 그림 2(b)에 나타내었다.  $Y^{3+}$ (6배위)이온의 반경은 0.9Å으로,  $Pb^{2+}$ (1.19Å),  $Zr^{4+}$ (0.72Å),  $Ti^{4+}$ (0.61Å),  $Ni^{2+}$ (0.69Å),  $Nb^{5+}$ (0.64Å) 등의 이온반경과 원자가를 고려할 때 Pb-site와 Zr-site에 치환할 가능성이 높은데, 그림 2(b)에서 a축이 감소하고 c축이 증가하는 것으로 보아 Pb-site와 Zr-site에 모두 치환되었을 가능성이 높다.

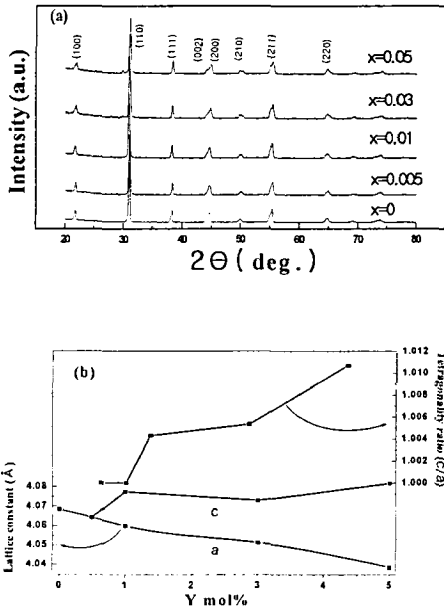


Fig. 3. (a) X-ray diffraction patterns and (b) lattice constants of the PYNNZT ceramics sintered at 1000°C for 2hr.

$Y^{3+}$  이온의 치환량에 따른 유전상수의 온도 의존성을 그림 4에 나타내었는데, 치환량이 증가할수록 상전이 온도가 증가한다. 이는 그림 3에서 관찰한 바와 같이 격자정방성의 증가에 기인한 것으로 사료된다. 0.15PN-0.85PZT의 상전이 온도는 297°C 이었고,  $Y^{3+}$  이온의 치환량이 0.01일 때 306°C로 크게 변화하였으나 0.05일 때는 309°C로 큰 변화가 없었다. 이로부터,  $Y^{3+}$  이온의 고용한계가 0.01임을 알 수 있었다.

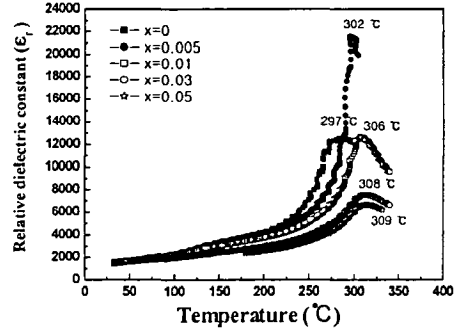


Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constant of PYNNZT ceramics.

그림 5에 소결온도와  $Y_2O_3$ 의 치환량에 따른 시료의 전기기계결합계수( $k_p$ )를 나타내었다. 전기기계결합계수는 일반적으로 입경에 비례한다<sup>9)</sup>. 본 연구에서 950°C의 소결온도에서 0.01가 치환된 경우 42%로 가장 높았으나 그 이상의 온도에서는 모두 0.005가 치환된 경우 가장 높았으며 1000°C에서 53.2%의 값을 나타내었다.

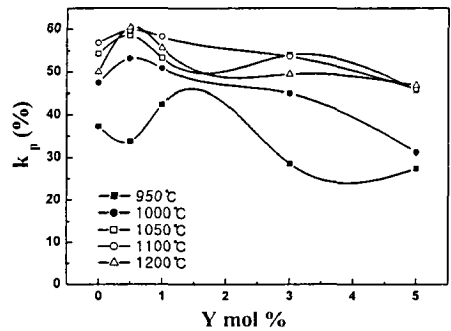


Fig. 5. The electromechanical coupling factor( $k_p$ ) of PYNNZT ceramics

그림 6에 소결온도별 치환량에 따른 압전상수 ( $d_{33}$ )를 나타내었다. 압전상수의 경우 전기기계결합계수의 증가와 유사한 경향을 나타내었는데, 100°C에서 0.01을 치환했을 때 322pC/N이었으며, 1200°C에서 감소하는 이유는 과소결에 의한 영향으로 사료된다.

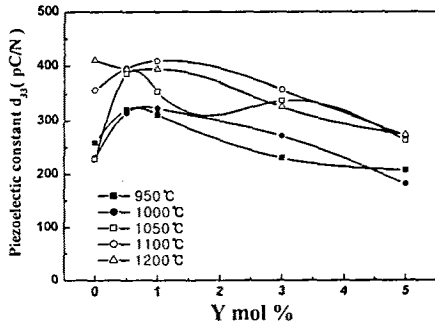


Fig. 6. The piezoelectric constant ( $d_{33}$ ) of PYNNTZ ceramics.

1000°C에서 0.005를 치환하여 소결한 시편의 P-E curve와 전계유기변형특성을 그림 7에 나타내었다. 전형적인 나비형의 전계유기변위 특성과 항전계에 가까운 30kV/cm의 전계에 의해 포화된 히스테리시스 특성(P-E특성)을 보여주고 있어, 전형적인 강유전성을 나타낸다. 30kV/cm의 전계에서 최대 변위량은 0.22%를 나타내었다.

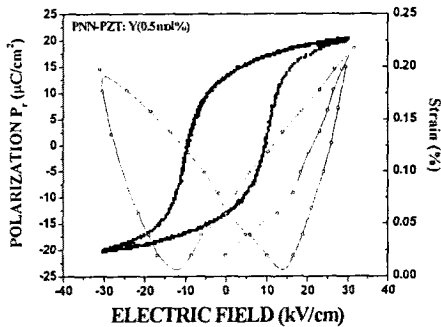


Fig. 7. The polarization and strain curves of PYNNTZ ceramics sintered at 1000°C for 2hr.

테이프 주입법으로 green sheet를 30층 적층하여  $10 \times 10 \times 1.7$ (mm)의 크기로 적층형 액추에이터를 제작하였다. 100Hz의 교류전기장을 0에서부터 100V까지 인가하였을 때의 전계유기 변형특성을 그림 8에 나타내었다. 이와 같이 얻은 시료는 100V의 전압에서 0.12%의 변형율에 해당하는  $2\mu\text{m}$ 의 변형을 나타내었다.

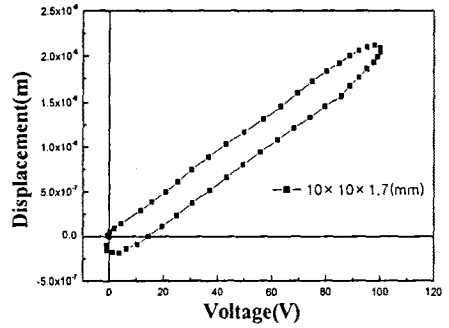


Fig. 8. The strain of 30-layer PYNNTZ ceramics. (sintered at 1000°C for 2hr)

#### 4. 결론

적층형 압전액추에이터의 응용을 위해  $\text{Y}^{3+}$ 이온의 치환량  $x$ 를 0~0.05 범위에서 변화시켜 얻은 PNN-PZT 세라믹스의 소결특성 및 압전, 전계유기변형 특성을 살펴본 결과를 다음과 같이 요약할 수 있다.

1.  $x=0$ 일 때 세라믹스의 적정 소결온도는 1100°C 이상이었으며, 그때의 전기기계결합계수와 압전상수는 각각 57%와 357pC/N 이었다.
2. XRD를 이용한 격자이방성과 소결거동, 유전특성을 분석 결과  $\text{Y}^{3+}$ 이온이  $\text{Pb}^{2+}$ 이온과  $\text{Zr}^{4+}$ 이온의 자리에 동시에 치환되며,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 의 고용한계가 0.005~0.01임을 알 수 있었다.
3.  $x=0.005$ 일 때 두께가 1mm인 단판형 압전액추에이터의 변위는 3kV의 전압에서 0.22%의 변형률에 해당하는  $2.2\mu\text{m}$ 이었으며,  $10 \times 10 \times 1.7$ (mm)로 제작된 30층 적층형 압전 액추에이터는 100V의 전압에서 0.12%의 변형율을 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  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$

- Ceramics with Complex Oxide Additives", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 part1 (9B) p. 5457, 1995.
- [2] S. Kaneko, D. Dong, and K. Murakami, "Effect of Simultaneous Addition of BiFeO<sub>3</sub> and Ba(Cu<sub>0.5</sub>W<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> on Lowering of Sintering Temperature of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-doped Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> Ceramics", *J. Mater. Res. (MRS)*, Vol. 8, No. 12, p. 3184, 1993.
- [5] G.A Smolenskii and A.L Agranovskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds", *Soviet Phys. Solid State (English Transl.)*, Vol. 1, No. 10, p. 1429, 1960.
- [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. H. Yoon, H. s. Yoon, J. H. Yoo, C. Y. Park, "Dielectric and Piezoelectric Properties of PMW-PNN-PZT System Ceramics", *J. Kor. Insti. Electrical and Electronic Mater. Eng.*, Vol. 13, No. 3, p. 214, 2000.
- [8] B. Jaffe, W. R. Cook, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, 1971.
- [9] 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.