

## ZnO가 PMN-PNN-PZT 세라믹스의 저온소결에 미치는 영향

이상호, 류주현, 홍재일\*, 류성림\*\*  
세명대학교, 동서울대학\*, 충주대학교\*\*

### Effect of ZnO on Low Temperature Sintering of PMN-PNN-PZT Ceramics

Sangho Lee, Juhyun Yoo, Jaeil Hong\* and Sunglim Ryu\*\*  
Semyung Univ., Dongseoul Coll.\*, Chungju Univ.\*\*

**Abstract :** In this study, in order to develop multilayer ceramic actuator for ultrasonic nozzle and ultrasonic vibrator, PMN-PNN-PZT ceramics were fabricated using  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and ZnO as sintering aids. And then, their piezoelectric and dielectric properties according to the amount of ZnO addition were investigated. The addition of ZnO improved density, dielectric constant, electromechanical coupling factor, mechanical quality factor and piezoelectric d constant of PMN-PNN-PZT ceramics due to the increase of sinterability and acceptor doping effect. Electromechanical coupling factor and mechanical quality factor of PMN-PNN-PZT ceramics increased with ZnO amount up to 0.4wt% and then decreased. At the sintering temperature of 900°C and 0.4wt% ZnO addition, density, dielectric constant, electromechanical coupling factor, mechanical quality factor and piezoelectric d constant showed the optimum value of 7.876g/cm<sup>3</sup>, 1299, 0.612, 1151 and 369pC/N, respectively.

**Key Words :** multilayer piezoelectric actuator, electromechanical coupling factor, mechanical quality factor

### 1. 서론

액체연료의 미립화에 있어서 기존의 고압분무방식은 액체표면적의 불균일성과 넓은 입도분포 등으로 인한 불완전 연소와 환경오염, 효율 등에서 많은 문제점을 들어내고 있다.

초음파를 이용한 액체 미립화 연구는 1759년 Lagrange에 의하여 음의 전파에 대한 수학적 연구가 발표된 이래 국내외에서 많은 연구가 이루어지고 있다. 초음파를 이용한 액체 미립화는 cavity 현상이 주를 이루는데, 진동자의 진동에 의한 급격한 속도변화가 액체 내에 기포를 형성시키고, 형성된 기포가 액면에 적용되어 미립화를 촉진시키게 된다. 액체의 미립화는 반도체공정, 가습장치, 의약품, 연료분사 등에서 폭넓게 요구되고 있으며, 특히, 초음파분무 미립화는 낮은 유속 및 낮은 유량에서 사용될 수 있는 장점으로 그 응용분야 및 연구범위가 넓어지고 있는 실정이다. 그러나 초음파 노즐은 고전압 하에서 장시간 구동할 시 손실이 커지게 되고 구동도 어려워지는 단점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 큰 기계적품질계수를 가지는 저손실 초음파진동자용 재료가 필요한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 저손실용 저온소결 적층형 액추에이터를 이용한 초음파 노즐 및 초음파진동자를 개발하기 위하여 PMN-PNN-PZT 세라믹스에  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  및 ZnO를 소결조제로 사용하여 ZnO의 첨가량을 변화시켜 저온 소결하였으며, 그에 따른 압전 및 유전 특성을 관찰하였다.

### 2. 실험

본 연구에서는 다음의 조성을 사용하여 실험하였다.

$\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.02}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.12}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})_{0.86}\text{O}_3 + 0.1\text{wt}\%\text{MnO}_2 + 0.2\text{wt}\%\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.2\text{wt}\%\text{CuO} + 0.2\text{wt}\%\text{Na}_2\text{CO}_3 + 0.2\text{wt}\%\text{Li}_2\text{CO}_3 + X\text{wt}\%\text{ZnO}$  (X = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0)

출발원료를 조성에 따라 10<sup>-4</sup>g까지 칭량하였으며  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , ZnO는 하소 후에 소결조제로 첨가하였다. 칭량된 출발원료는 아세톤을 매질로 하여 24시간 불밀 하였다. 혼합 및 분쇄된 시료를 800°C에서 2시간 동안 하소한 후 소결조제를 첨가하여 24시간 2차 불밀 하였다. 건조된 시료에 PVA를 바인더로 첨가하여 직경 21mm의 크기로 1000kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 600°C의 온도에서 3시간 번 아토타한 후 870~930°C의 온도에서 2시간 동안 소성하였다. 특성측정을 위해 시편을 두께 1mm로 연마한 후 전극을 도포하여 600°C에서 10분간 소부 하였다. 120°C의 오일배스에서 3kV/mm의 전계를 가해 분극처리 하였으며 24시간 경과 후 압전 및 유전 특성을 IEEE에서 규정에 따라 공진 반공진법을 이용하여 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1에 ZnO 첨가량에 따른 시편의 밀도를 나타내었다. ZnO첨가량이 증가함에 따라 시편의 밀도는 0.4wt%까지 증가하고 이후에 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는  $\text{Zn}^{2+}$ 이온이 격자 내에 침투하여 B-site에 고용되

면서 acceptor로 작용하여 산소공공을 생성하여 격자 내에서의 확산이 쉬워지기 때문에 사료된다.

그림 2에 ZnO 첨가량에 따른 시편의 유전상수를 나타내었다. 유전상수는 ZnO 첨가량이 0.6wt%까지 증가하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 acceptor가 첨가되면 유전상수를 감소시키게 되지만 본 실험에서는 소결성의 증대 및 그레인 사이즈의 증가로 인해 유전상수가 증가하는 경향을 나타낸 것으로 사료된다.

그림 3은 ZnO 첨가량에 따른 시편의 전기기계결합계수를 나타낸 것이다. 900℃에서 소결한 시편은 ZnO 첨가량이 0.4wt%에서 0.612로 최대값을 보였으며, 870℃에서 소결한 시편의 경우 ZnO 첨가량이 0.2wt%에서 0.603으로 최대값을 나타내고 이후에 감소하였다. 이러한 결과 역시 ZnO가 소결성을 증가시키기 때문에 사료되며 최대값 이후의 전기기계결합계수의 감소는 고용한계에 의해 ZnO가 그레인 경계에 편석 되기 때문으로 사료된다.

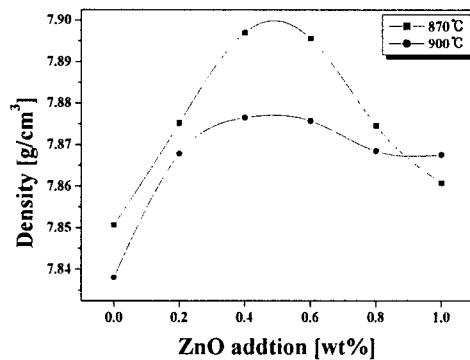


그림 1. ZnO첨가량에 따른 시편의 밀도

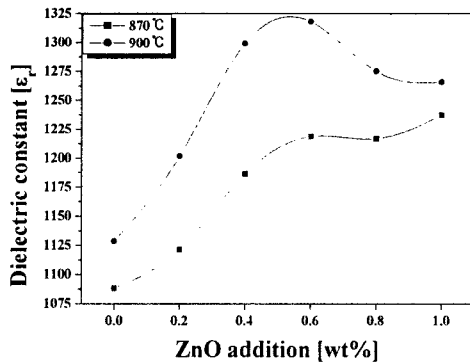


그림 2. ZnO첨가량에 따른 시편의 유전상수

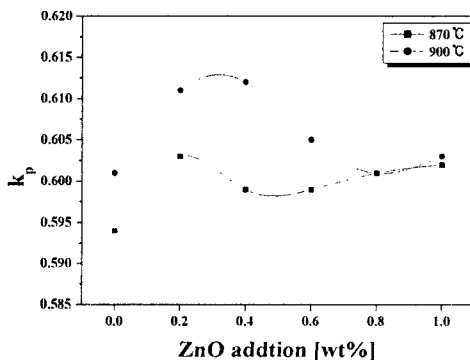


그림 3. ZnO첨가량에 따른 시편의 전기기계결합계수

그림 4에 ZnO 첨가량에 따른 시편의 기계적품질계수를 나타내었다. 기계적품질계수는 900℃에서 소결한 시편은 ZnO 첨가량이 0.4wt%에서 1151로 최대값을 보였으며, 870℃에서 소결한 시편의 경우 ZnO 첨가량이 0.2wt%에서 1010으로 최대값을 나타내고 이후에 감소하였다. 이러한 결과는 PZT계 세라믹스의 전형적인 hardener첨가 효과로 Zn<sup>2+</sup>이온이 B-site에 고용되면 전기적 중성을 유지하기 위해 산소공공이 발생하고 도메인의 움직임을 억제하여 기계적품질계수가 증가하게 된다.

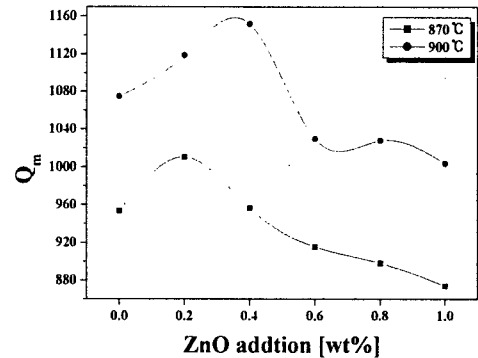


그림 4. ZnO첨가량에 따른 시편의 기계적품질계수

표 1. ZnO첨가량에 따른 물성

Sintering Temp. [°C]	ZnO addition [wt%]	Density [g/cm³]	ε <sub>r</sub>	k <sub>p</sub>	Q <sub>m</sub>	d <sub>31</sub> [pC/N]
870	0	7.850	1088	0.594	953	353
	0.2	7.875	1121	0.603	1010	350
	0.4	7.897	1186	0.599	956	350
	0.6	7.895	1218	0.599	915	350
	0.8	7.874	1261	0.601	898	353
	1.0	7.860	1237	0.602	874	356
900	0	7.838	1128	0.601	1074	361
	0.2	7.867	1201	0.611	1118	368
	0.4	7.876	1299	0.612	1151	369
	0.6	7.875	1317	0.605	1029	369
	0.8	7.868	1275	0.601	1027	359
	1.0	7.867	1265	0.603	1003	353

#### 4. 결론

본 연구에서는 저손실용 저온소결 적층형 압전액추에이터 및 초음파진동자를 개발하기 위하여 PMN-PNN-PZT 세라믹스에 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 및 ZnO를 소결조재로 사용하여 ZnO의 첨가량을 변화주어 저온 소결하였으며, 그에 따른 압전 및 유전 특성을 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. ZnO첨가량이 증가함에 따라 시편의 밀도는 0.4wt%까지 증가하고 이후에 감소하였다.
2. 유전상수는 ZnO 첨가량이 0.6wt%까지 증가하는 경향을 나타내었다.
3. 전기기계결합계수 및 기계적품질계수는 900℃에서 ZnO 첨가량이 0.4wt%일 때 0.612, 1151 최대값을 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단에서 시행하는 특정기초사업의(과제번호 : R01-2006-000-10120-0) 연구비로 연구되었으며 이에 감사드립니다.