

고효율 압전 트랜스포머용 PSN-PMN-PZT 조성 설계

최용길 · 어순철 · 윤만순[†]

충주대학교 신소재공학과/친환경 에너지 변환·저장 소재 및 부품개발 연구센터

Energy Efficient Alloy Design in PSN-PMN-PZT Ceramic System for Piezoelectric Transformer Application

Yong-Gil Choi, Soon-Chul Ur and Man-Soon Yoon[†]

Department of Materials Science and Engineering/Research Center for Sustainable ECo-Devices and Materials (ReSEM), Chungju National University, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

(2005년 10월 4일 받음, 2005년 11월 16일 최종수정본 받음)

Abstract In order to enhance energy efficiency in high electric conversion devices such as power transformers, which need to have high power properties, an alloy design approach in Pb(Zr,Ti)O₃(PZT) base ceramic system was attempted. 0.03Pb(Sb_{0.5}Nb_{0.5})O₃-0.03Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(0.94-x)PbTiO₃-xPbZrO₃ [PSN-PMN-PZT] ceramics were synthesized by conventional bulk ceramic processing technique. To improve power properties, the various Zr/Ti ratio was varied near their morphotropic phase boundary (MPB) composition of PSN-PMN-PZT system and their effects on subsequent piezoelectric and dielectric properties for the transformer application at high power were systematically investigated using an impedance analyzer. Microstructure and phase information were characterized using X-ray diffractometer (XRD), a scanning electron microscope (SEM) and others. When the Zr/Ti ratio was 0.475/0.465, the value of Q_m and k_p were shown to reach to the maximum, indicating that this alloy design can be a feasible composition for high power transformer.

Key words PSN-PZT, PMN-PZT, Relaxor, Transformer.

1. 서 론

(PbZr_{1-x}Ti_x)O₃의 조성식을 갖는 압전 세라믹스는 센서 및 초정밀 액츄에이터 뿐만 아니라 고전압 발생용 트랜스포머분야에 널리 이용되고 있다. 특히 PZT 고용체는 PbZrO₃와 PbTiO₃ 조성이 1:1 부근인 지점에서 정방정계와 능면정계상이 공존하는 상경계영역(MPB)이 존재하며, 이 영역에서 우수한 압전 및 유전 특성을 나타낸다.^{1,2)} 대부분의 상용화된 이성분계 압전 세라믹의 경우, 상경계 영역에 다양한 첨가물을 첨가시켜 압전·유전 특성을 향상시키기 위한 연구가 진행되어 왔다.^{3,4)} 그러나 이성분계의 압전 세라믹스의 경우 강전계 구동에 적합한 압전·유전특성을 얻기에는 한계가 있는 것으로 알려져 있으며, 최근 완화형 강유전체와 같은 복합페로브스카이트 조성을 이용하여 이성분계 압전 세라믹스의 제한된 물성을 향상시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다.⁵⁾

본 연구에서는 soft PZT의 특성을 갖는 Pb(Sb_{0.5}Nb_{0.5})O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ 삼성분계와 hard PZT의 특성을 갖는 Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbZrO₃-PbTiO₃ 삼성분계를 이용하여 강

전계 구동에 적합하며, 고효율의 압전 트랜스포머로의 응용이 가능한 0.03Pb(Sb_{0.5}Nb_{0.5})O₃-0.03Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(0.94-x)PbZrO₃-xPbTiO₃ 조성에 대하여 Zr/Ti의 비율에 따른 조성의 시편을 제조하였으며, 압전·유전특성을 측정하였다. 또한 강전계 구동하에서의 진동속도를 측정하여 압전 트랜스포머의 효율을 평가하였다. 강전계하에서의 특성을 평가하기 위해 다음의 식을 이용하여 진동 속도를 측정하였다.⁶⁾

$$v_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \omega_0 \xi_m \quad (1)$$

여기서, v₀와 ξ_m는 공진주파수에서 최대진동속도와 변위를 나타낸다.

2. 실험 방법

0.03Pb(Sb_{0.5}Nb_{0.5})O₃-0.03Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(0.94-x)PbZrO₃-xPbTiO₃ [이하 PSN-PMN-PZT]의 조성이 되도록 PbO, ZrO₂, TiO₂, Nb₂O₅, MnCO₃ 및 Sb₂O₃ 원료분말을 지르코니아 불과 증류수를 이용하여 24시간 불 밀링한 후 건조하였다. 건조된 분말을 100 mesh 이하로 분

[†]E-Mail : msyoon@chungju.ac.kr

급한 후 고순도 알루미늄 도가니를 이용하여 1123 K에서 2시간 하소하였다. 하소 후 분말을 알루미늄 유발에서 조분쇄한 후 99.9%의 고순도 알코올을 사용하여 72 시간 습식분쇄를 행하였다. 분쇄 종료 2시간 전에 결합제로 PVB(polyvinyl butyral co-vinyl 1 wt.%)를 첨가하여 미세 분산이 이루어지도록 하였으며, 분쇄 공정 후에는 결합제가 첨가된 슬러리를 가열·교반하면서 완전히 건조시켜 분말을 회수하였다. 회수 분말을 80 mesh 이하로 분급한 후 직경 25 mm의 금형을 이용하여 100 MPa의 성형압력으로 일축 가압 성형하였다. 성형된 원판형 시편을 923 K에서 2시간 동안 가열하여 결합제를 제거한 다음, 1573 K에서 2시간 동안 소결하였다. 소결 공정은 소결 과정 중에 발생하는 PbO의 휘발을 억제하기 위하여 PbO 분위기의 밀폐된 알루미늄 도가니 속에서 행하였다. X선 회절분석기 (Rigaku D/MAX 2500H)를 사용하여 소결체의 상을 확인한 후, 주사전자현미경(Hitachi S-2400)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 전극 형성을 위해 양면연마기를 이용하여 소결 시편의 두께가 1 mm가 되도록 양쪽 면을 연마한 후, silver paste (Metech Inc. #3288)를 도포한 후 923 K에서 20분간 소부하였다.

소결된 시편의 결보기 밀도는 수정된 Archimedes 방법(ASM C-20)을 이용하여 측정하였다. 한편 각 조성의 압전·유전상수를 측정하기 위하여 교반되는 실리콘 오일 속에서 393 K의 온도에서 2.5 kV/mm의 전계를 가하여 40분간 분극 처리하였으며, 423 K 온도로 3시간 시효처리를 행한 후 HP4194 Impedance/Gain Phase Analyzer를 이용하여 상온에서의 정전용량 및 1차 공진($f_r^{(1)}$) 및 2차공진($f_r^{(2)}$)과 1차 반공진($f_a^{(1)}$) 주파수를 구한 후, 다음 식에 의하여 비 유전율(k_{33}^T) 및 경방향 전기기계 결합계수(k_p)와 압전상수($|d_{31}|$) 및 기계적 품질계수(Q_m)를 구하였다.

$$K_{33}^T = \frac{C_f \cdot t}{\epsilon_0 A} \quad (2)$$

$$\frac{1}{K_p^2} = 0.395 \frac{f_r^{(1)}}{f_a^{(1)} - f_r^{(1)}} + 0.574 \quad (3)$$

$$K_p^2 = \left(\frac{2}{1 - \sigma} \right) \cdot K_{31}^2 \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{f_r^{(2)}}{f_r^{(1)}} \quad (5)$$

$$s_{11}^E = \frac{1}{4\rho l^2 f_r^2} \quad (6)$$

$$d_{31} = -K_{31} \sqrt{K_{33}^T \cdot \epsilon_0 \cdot s_{11}^E} \quad (7)$$

$$Q_m = \frac{1}{2\pi f_r |Z| C_f \left(1 - \left(\frac{f_r}{f_a} \right)^2 \right)} \quad (8)$$

여기서 C_f 는 1 kHz에서의 정전용량, t 와 A , l 는 각각 시편의 두께, 면적, 길이, 그리고 ϵ_0 는 진공 중 유전율, σ 는 포아송 비, s_{11}^E 는 탄성정수, ρ 는 소결밀도, $|Z|$ 는 공진주파수에서의 임피던스값이다. 진동속도 측정을 위해, 가로×세로×두께가 43×7×1 mm인 직사각형으로 시편을 제작 후, 1차 진동 모드에서 MTI-2000 FonicTM Sensor와 2032RX 고 분해능 모듈을 사용하여 진동 변위를 측정하였으며, 온도변화에 따른 진동속도의 변화를 constant current control method⁷⁾에 의해 측정하였고, 온도변화의 측정은 시편의 진동 노드점에서 직경 0.1 mm의 k-type thermocouple을 접착제로 고정된 후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

0.03Pb(Sb_{0.5}Nb_{0.5})O₃-0.03Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(0.94-x)PbZrO₃-xPbTiO₃ 조성계에서 Zr/Ti의 비율에 따른 여러 조성을 통상적인 벌크 세라믹 제조공정을 사용하여 제조하였으며 이론 밀도의 97~98%에 달하는 건전한 소결 밀도를 얻을 수 있었다. Fig. 1은 PSN-PMN-PZT 조성에서의 Zr/Ti의 비율에 따른 X선 회절분석 결과이다. 관찰된 모든 조성의 시편에서는 pyrochlore 상이 없는 완전한 perovskite 구조를 나타내고 있다. 능면정상(rhombohedral) 및 정방정상(tetragonal) 구조를 나타내는 X선 회절 피크는 $2\theta=43\sim46^\circ$ 범위에서 존재하며, 정방정상 구조의 (002)면과 (200)면이 공존하고 있음을 알 수 있다. Zr/

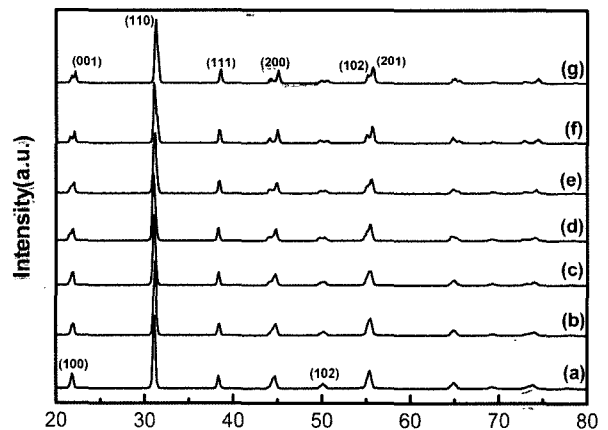


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of PSN-PMN-PZT ceramics as a function of Zr/Ti ratio; (a) Zr/Ti=0.495/0.445, (b) Zr/Ti=0.490/0.450, (c) Zr/Ti=0.485/0.455, (d) Zr/Ti=0.480/0.460, (e) Zr/Ti=0.475/0.465, (f) Zr/Ti=0.470/0.470 and (g) Zr/Ti=0.465/0.475.

Ti=0.495/0.445인 곳에서는 능면정상을 나타내는 피크만이 존재하고 있다. 한편, Ti 비율이 증가함에 따라 능면정상 및 정방정상의 공존영역을 지나 Zr/Ti=0.465/0.475 비에서 정방정상 구조로 상전이가 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서 능면정상 및 정방정상 공존 영역은 Zr/Ti=0.475/0.465인 부근에서 나타나는 것으로 판단된다.⁸⁾

상분울에 의한 능면정계 과잉조성과 상정계 조성 및 정방정계 과잉조성의 시편에 대한 미세구조 변화를 관찰하기 위하여 1573 K에서 2시간 소결한 시편의 미세조직을 Fig. 2에 나타내었다. 평균입경은 상분울에 상관없이 1~1.5 μm의 균일하고 치밀한 구조를 나타내고 있는 것을 알 수 있었으며, 이는 PSN, PMN과 같은 규칙구조를 포함한 완화형 강유전체⁹⁾가 불규칙한 구조를 갖는 PZT 이 성분계에 첨가됨에 따라 PZT 기지 내에 완화형 강유전체가 균일하게 분산됨으로써 모든 상분울 영역에서 균일하고 치밀한 미세구조를 나타내는 것으로 판단된다. 또한, PbO 휘발이 상대적으로 용이한 PbZrO₃를 결합력이 강한 PMN, PSN 성분으로 대체함으로써 치밀하고 미세한 구조가 형성되는 것으로 판단된다.¹⁰⁾

PSN-PMN-PT-PZ 조성계의 PbTiO₃ 양의 변화에 따른 압전 및 유전특성의 변화를 Fig. 3, 4에 나타내었다. 아래의 결과로부터 PbTiO₃가 0.465 mol일 때 전기기계결합계수(k_p), 비 유전상수(K_{33}^T), 및 압전전하상수 ($|d_{31}|$)가 최대값을 갖는 것을 알 수 있다. 따라서 Fig. 1의 XRD 상분석 결과와 Fig. 3, 4의 압전 및 유전특성 결과에 따라 Zr/Ti비가 0.475/0.465인 조성이 상정계 영역이라고 판단된다. 또한, Zr/Ti비가 0.485/0.455~0.475/0.465까지 비교적 넓은 범위에 걸쳐 우수한 압전 및 유전특성이 나타나고 있다. PZT에 받계(acceptor)나 주계(donor)를 동시에 첨가한 경우 전하보상효과에 의하여 압전 및 유전특성이 감소하는 결과와는 반대로 본 연구에 사용된 조성계에서는 k_p , K_{33}^T , 및 $|d_{31}|$ 값이 최대인 점에서 Q_m 값 또한 최대치를 나타내었다. 이성분계(PbZrO₃-PbTiO₃)의 경우 첨가제를 이용하여 압전물성을 제한적으로 활용하

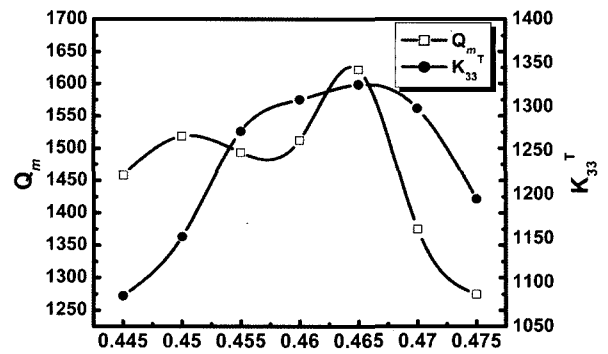


Fig. 3. Mechanical quality factor (Q_m), relative dielectric constant (K_{33}^T) as a function of Zr/Ti ratio in 0.03Pb(Sb_{0.5}Nb_{0.5})O₃-0.03Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(0.94-x)PbZrO₃-xPbTiO₃ composition.

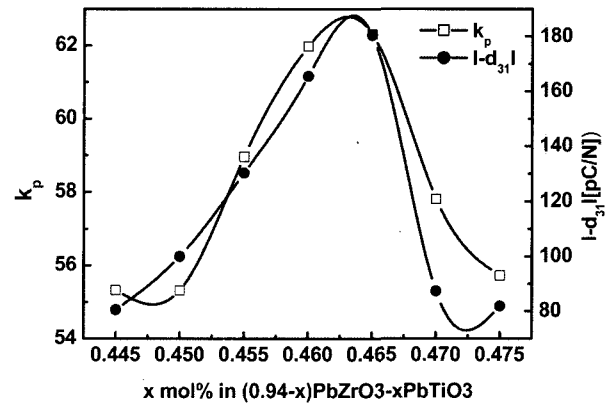


Fig. 4. Electromechanical coupling factor (k_p) and piezoelectric charge constant ($|d_{31}|$) as a function of Zr/Ti ratio in 0.03Pb(Sb_{0.5}Nb_{0.5})O₃-0.03Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(0.94-x)PbZrO₃-xPbTiO₃.

고 있다. 즉, 받계(acceptor)를 첨가에 의하여 산소공공을 유도하여 분역 재배열을 제한시킴으로써, 초음파 발진자(역압전효과)의 용도에 적합하도록 낮은 유전손실(dielectric

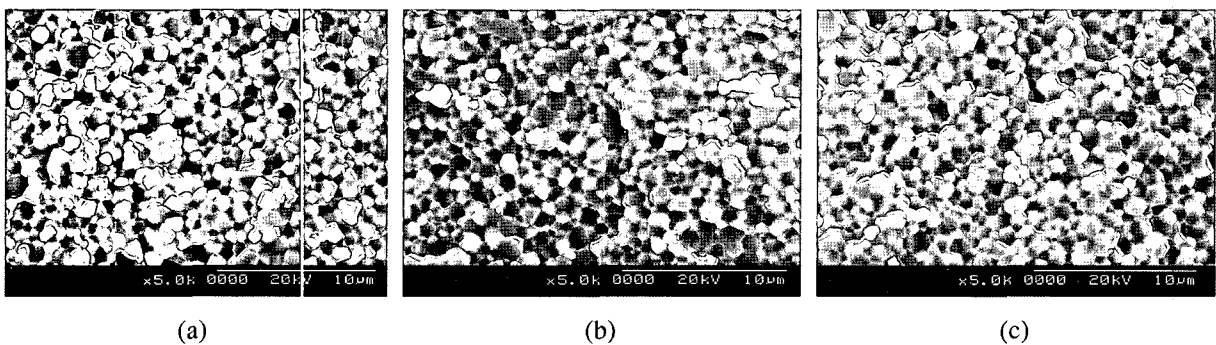


Fig. 2. SEM micrographs of PSN-PMN-PZT sintered at 1573 K for 2 hrs; (a) rhombohedral rich composition, (b) MPB composition and (c) tetragonal rich composition.

loss)과 높은 전기기계결합계수(Q_m)를 갖도록 조성을 설계하게 되며, 이때 압전전하상수(d constant)와 비 유전상수(K_{33}^T) 및 전기기계결합계수(k_p, k_{33})가 저하되는 hard PZT와 주계(donor)를 첨가하여 기계적에너지를 전기적에너지로 변환(압전효과)하는 트랜스듀서의 용도에 적합하도록 Pb이온 공공을 유도하여 분역 재배열을 용이하게 함으로써 압전전하상수(d constant)와 비 유전상수(K_{33}^T) 및 전기기계결합계수(k_p, K_{33} 등)값이 증가하도록 설계하게 되며, 이에 따라 유전손실(dielectric loss)과 전기기계결합계수(Q_m)가 낮아지는 soft PZT등이 용도에 따라 제한 적으로 활용되고 있다.¹¹⁾ 압전트랜스포머의 경우 압전효과와 역압전효과를 동시에 이용하게 됨으로 hard PZT와 soft PZT의 장점이 동시에 나타나는 압전재료의 설계가 요구되며, 본 조성에 사용된 PSN-PMN-PZT의 경우 이러한 특성을 만족시키고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 5 능면정계 과잉영역과 정방정계 과잉영역 및 상경계(MPB)조성에서의 진동속도(v_0)에 따른 온도변화를 보여주고 있다. 진동속도는 압전 및 유전특성이 가장 우수한 상경계 영역에서 0.68 m/s의 최대값을 보였고, 능면정계 과잉영역이 정방정계 과잉영역에 비해 높은 진동속도를 나타내었다. 이러한 현상은 Fig. 3, 4에서와 같이 압전 및 유전특성이 정방정계 과잉영역에서보다 능면정계 과잉영역에서 우수한 특성을 나타내는 결과와 일치하고 있다. 이성분계 $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ 에 Fe_2O_3 를 첨가한 경우, 동일온도에서 최대 진동속도가 0.5 m/s 정도인 것에 비하여¹²⁾ PSN-PMN-PZT 계에서는 0.15 m/s 이상 높게 나타나는 것을 알 수 있으며, 압전 트랜스포머로의 활용 시 hardener가 첨가된 이성분계에 비하여 5 watt 이상의 높은 출력을 얻을 수 있는 고출력 재료임을 나타낸다.¹³⁾

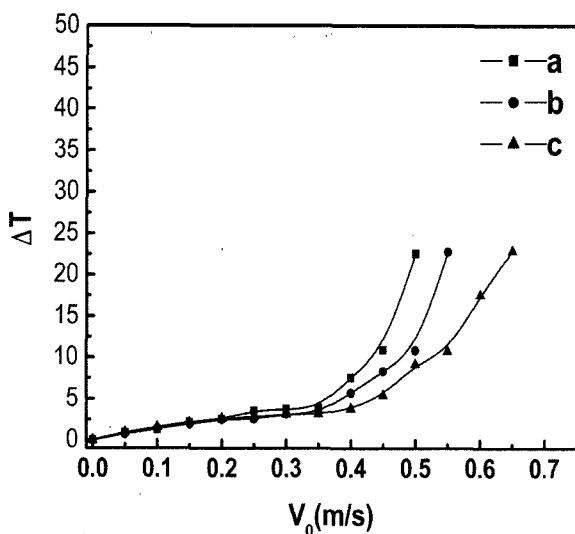


Fig. 5. Vibration velocity as a function of temperature raise (ΔT); (a) tetragonal rich (0.465/0.475), (b) rhombohedral rich (0.495/0.445) and (c) MPB (0.475/0.465).

4. 결 론

본 연구에 사용된 $0.03Pb(Sb_{0.5}Nb_{0.5})O_3-0.03Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-(0.94-x)PbZrO_3-xPbTiO_3$ 조성의 경우 Zr/Ti비의 변화에 따라 능면정상으로부터 정방정상으로의 결정구조 변화가 발생하였으며, 모든 조성범위에서 1~1.5 μm 의 균일하고 치밀한 미세조직이 얻어졌다. 압전·유전특성은 상경계 영역인 Zr/Ti=0.475/0.465비 일때 최대값을 나타내었으며, 기존 이성분계의 경우와 달리 유전을 및 압전상수, 전기기계결합계수가 최대인 상경계 조성에서 기계적 품질계수가 동시에 최대값을 나타내었다. 강전계 구동에서의 특성은 상경계 조성에서 0.68 m/s의 최대값을 나타내었다. 따라서 PSN-PMN-PZT 삼성분계는 압전트랜스포머로 활용 시 높은 출력이 기대되는 재료임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 출연금 등으로 수행한 지역전략산업 석박사 연구인력 양성사업과 지역협력연구센터(RRC)사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics, properties, Applications*, (Chamman and Hall, New york 1990).
2. H. Y. Chen, X. B. Guo and Z. Y. Meng, *Mater. Chem. Phys.*, **75**, 136 (1992).
3. A. Boutarfaia: *Ceram. Inter.*, **26**, 583 (2000).
4. P. Ari Gur and L. Benguigui, *Solid State Commun*, **15**, 1077 (1974).
5. S. Takahashi, Y. Sasaki and S. Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**(5B), 3010-3015 (1997).
6. S. Takahashi and Y. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5328 (1995).
7. S. Hirose, Y. Yamayoshi, M. Taga and H. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 117 (1991).
8. S. Takahashi and S. Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(9B), 3055-3057 (1992).
9. M. S. Yoon and H. M. Jang, *J. Appl. Phys.*, **77**(8), 8979-8959 (1995).
10. New class series editorial committee, *Application of Piezoelectri Ceramics*, (Gakensha, Jpn. 1988).
11. R. C. Buchanan, "Ceramic Materials for Electronics", Marcel Dekker, Inc, 165 (1986).
12. K. Kakegawa, J. Mohri, S. shirasaki and K. Takahashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 515 (1982).
13. H. Kawai, Y. Sasaki and T. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 5051 (1996).