

## Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>계에 있어서 MnO<sub>2</sub> 첨가에 따른 유전적 성질

이응상 · 김대원

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

(1991년 7월 11일 접수)

### Dielectric Properties in the Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub> System Modified with MnO<sub>2</sub>

Eung Sang Lee and Dae Weon Kim

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Hanyang Univ.

(Received July 11, 1991)

#### 요 약

복합 perovskite 고용체 Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub>계에서의 MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따라 유전적 성질과 미세구조 변화에 대하여 연구하였다. MnO<sub>2</sub>의 변화량을 각각 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 그리고 0.3 mol%까지 하였으며, 이 조성에서의 미세구조 및 전기적 성질을 조사한 결과 그 고용한계는 0.15 mol%인 것으로 추정되었다.

#### ABSTRACT

In the ceramics of PFN-PFW system modified with MnO<sub>2</sub>, dielectric properties and the relation of its microstructure have been investigated. The amount of MnO<sub>2</sub> variations was 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 and 0.3 mol%, respectively. In the result of the microstructure and electrical properties, the solid solution range of MnO<sub>2</sub> was 0.15 mol%.

#### 1. 서 론

1957년경, C.A. Smolenskii에 의해 일반식 Pb(B'B'')O<sub>3</sub>로 표현되는 복합 perovskite 화합물이 합성되었다. 이 화합물들은 처음에 압전 ceramics의 특성개선에 이용되었지만, 1979년부터 condenser 재료로써 검토되기 시작되었다. 그 이유는 소결온도가 900~1000°C 정도로 낮으며, MLC(MultiLayer Capacitor) 재료의 내부전극에 값이싼 Ag계 합금의 사용이 가능하기 때문이다<sup>1-3)</sup>. 유전을 또한 BaTiO<sub>3</sub>계보다 높으며, 온도변화율도 작다. 현재는 B자리에 여러가지 원소로 구성되어 있는 복합 perovskite 구조를 합친 2성분계, 3성분계 등이 연구되고 있으며<sup>4,5)</sup>, 또한 첨가물이나 일부를 치환시킨 고용체에 대해서도 계속 연구되고 있다<sup>6,7)</sup>.

본 연구에서는 고유전율을 가지며, curie 온도가 112°C인 강유전체 Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub><sup>8)</sup>(이하 PFN이라 함)와 소성온도가 낮으며 Curie 온도가 -90°C인 강유전체 Pb

(Fe<sub>2/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub><sup>9)</sup>(이하 PFW라 함)를 기본조성으로 하는 2성분계 복합 perovskite를 택하였다. 이 조성은 950°C 근처에서 소결이 가능하고 실온에서 Curie 온도를 가진다. 그러나 유전손실이 크며 절연저항이 작다는 단점을 가지고 있다. 이에 영향을 미치는 MnO<sub>2</sub>를 첨가제로<sup>10,11)</sup>하여 다음과 같은 영향을 보고자 한다.

- (1) MnO<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 고용한계
- (2) MnO<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 유전을 및 유전손실에 미치는 영향
- (3) MnO<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 전기저항의 변화

#### 2. 실 험

##### 2.1. 시편 제조

출발물질로써 되도록 고순도(GR급)의 PbO(yellow), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>와 MnO<sub>2</sub>를 사용하였다. 각 조성은 0.7PFN-0.3PFW를 기본조성으로 하여 MnO<sub>2</sub>의 첨가량을

0.05 mol% 간격으로 0.3 mol%까지 변화시켰다. 평량된 시료는 plastic ball mill속에서 isopropyl alcohol을 분산 매로, zirconia ball을 milling media로 사용하여 14시간 습식혼합을 하였다. 밀도차에 의한 입도분리를 방지하기 위하여 마노유발에서 유봉으로 저으면서 적외선 램프를 사용하여 건조하였다.

혼합한 분말을 전기오븐속에서 24시간 충분히 건조시킨 후 200°C/hr의 승온속도로 800°C에서 4시간 유지시킨 다음 로냉하였다. 원료분말은 뚜껑이 있는 alumina crucible을 이용하였다. 하소된 분말은 마노유발에서 다시 한번 분쇄 혼합 후 지름이 12 mm인 disk mold로 5.9 × 10<sup>7</sup> N/m<sup>2</sup>의 압력으로 두께 1.2 mm 원판형으로 성형하였다.

성형이 끝난 시편은 200°C/hr의 승온속도로 900~1000°C 사이에서 25°C의 간격으로 4시간 동안 유지시켰다. 소결온도가 낮기 때문에 PbO 휘발 방지로 많이 쓰이는 분위기소결법은 사용하지 않았다. 소결이 끝난 시편은 SiC연마지 #1000, #1200을 사용하여 표면을 평활하게 한 후 두께와 직경을 측정하고 초음파 세척기로 표면의 오염을 제거하였다. 소자의 전극은 silver paste(HPC Chem. Co. ES7313)를 스크린법으로 바른 후 590°C에서 30분간 열처리하였다.

### 2.2. 측정

하소한 분말과 소결체에 대한 결정상을 확인하기 위하여 X-선 회절분석을 하였다. 하소시료는 분말상태로, 소결한 경우에는 소성시편으로 분석하였다.

미세구조를 관찰하기 위해서 각 시편을 SiC연마지로 연마한 다음 SiC연마 분말을 사용하여 다시 한번 연마하였다. 다음에는 희석 HCl 용액에 2~3방울의 HF를 섞은 다음 15분간 화학 etching을 하였다. 이렇게 처리된

시험편 표면에 금을 증착시켜 주사현미경 관찰을 하였다.

전극이 부착된 시편의 정전용량과 유전손실은 LCR meter를 이용하여 1 KHz 교류전압하에서 -20°C에서 100°C까지 온도를 변화시키면서 측정하였다. 절연저항은 Mega ohm meter를 이용하였다. 전원은 D.C. 9(V)였으며, 10(MΩ)의 표준저항을 사용하였다. 먼저 표준저항의 전압을 읽어 전류를 구한 후 입력전압과 표준저항에 걸리는 전압의 차를 전류로 나누어 저항값을 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. X-선 회절분석

Fig. 1과 Fig. 2는 800°C에서 하소한 분말과 1000°C에서 소결한 시편의 X-선 회절분석의 결과를 나타내고 있다. 본 실험에서 사용한 4개의 산화물 PbO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 WO<sub>3</sub>의 반응은 Kassarian 등의<sup>12)</sup> 보고를 근거로 하면 perovskite상은 직접 얻어지지 않고 lead-niobate pyrochlore상을 만들면서 단계적으로 형성된다고 한다. 700°C 이상에서는 cubic pyrochlore에서 점차적으로 순수한 perovskite상으로 전환되며, 800°C에서는 약간의 pyrochlore상만이 존재한다.

Pyrochlore상은

$$\frac{I_{py}}{I_{pv} + I_{pe}} \times 100 \quad (1)$$

$I_{py}$  : pyrochlore상의 주 peak intensity

$I_{pe}$  : perovskite상의 주 peak intensity

에 의해 계산되었다. 800°C에서 하소했을 때는 pyrochlore상이 약 12% 정도였으며, 950°C 이상의 소성온도에서는 완전한 perovskite상만이 존재하고 있음을 확인할

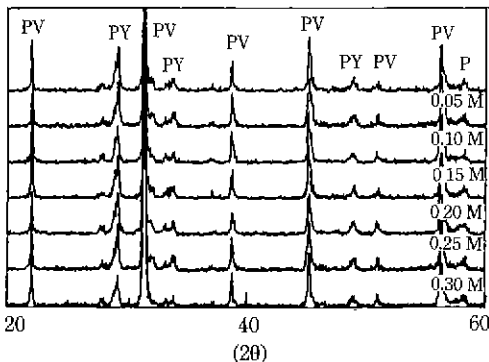


Fig. 1. X-Ray diffraction patterns calcined at 800°C.

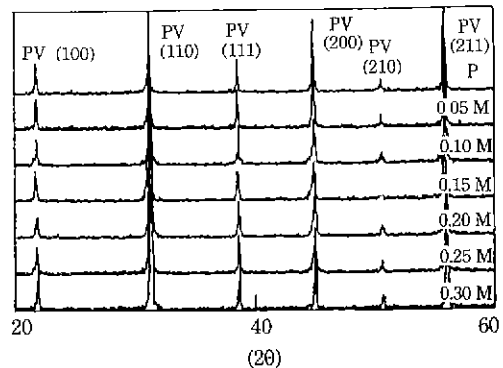


Fig. 2. X-Ray diffraction patterns sintered at 1000°C.

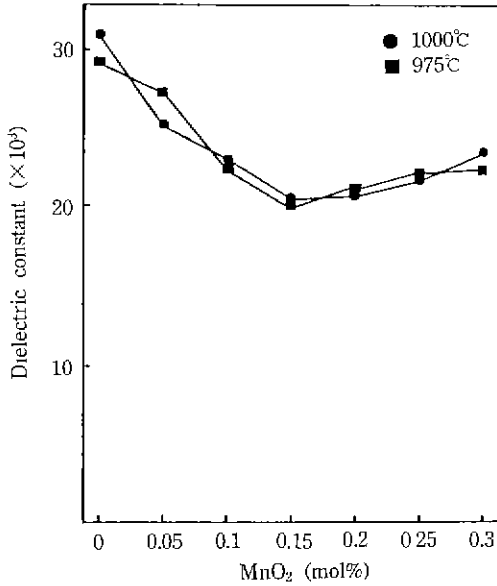


Fig. 3. Dielectric constant as a function of MnO<sub>2</sub> content.

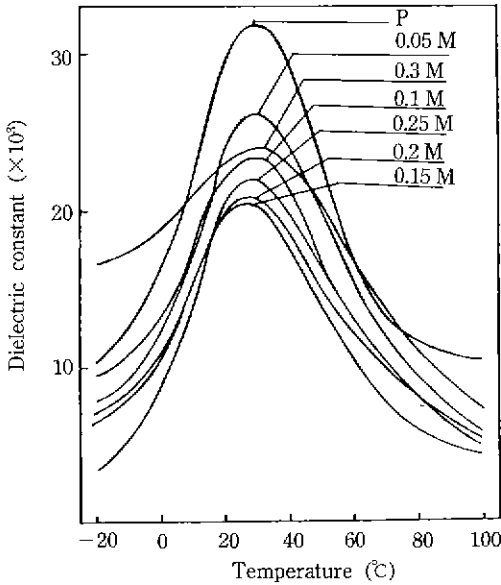


Fig. 4. Temperature dependence of the dielectric constant sintered at 1000°C.

수 있었다.

### 3.2. 온도변화에 따른 유전상수와 미세구조

Fig. 3, 4는 소성온도와 MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 유전상수의 변화를 나타냈다. 0.15 mol%까지는 급격히 감소하다가 그 이후로는 약간 증가하는 것을 볼 수 있다. 즉

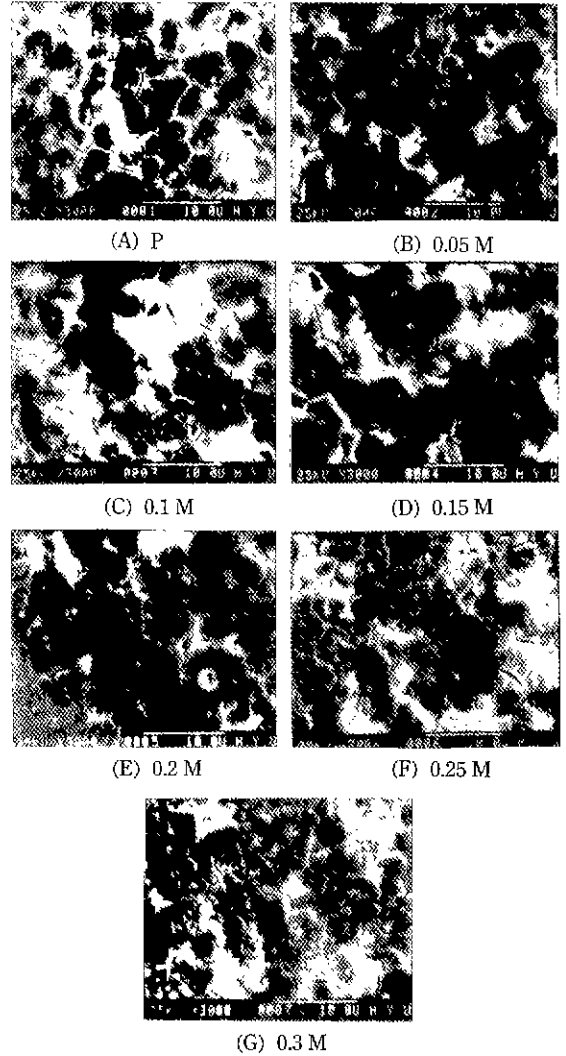


Fig. 5. Microstructure of the samples sintered at 1000°C with MnO<sub>2</sub> content.

0.15 mol%내에서는 MnO<sub>2</sub>가 첨가됨에 따라 전반적으로 유전상수가 감소하는 경향을 나타내는데, 이러한 현상에 대한 미세구조의 영향을 관찰하기 위하여 주사현미경으로 미세구조를 관찰하여 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5에 의하면 0.15 M까지는 입자의 크기가 커지고 있는 것을 알 수 있다. 즉 MnO<sub>2</sub>가 입자 성장을 촉진시키는 역할을 하고 있으며, MnO<sub>2</sub>를 첨가함에 따라 MnO<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 경우보다 전반적으로 유전상수가 감소하고 있는 것은 입자크기가 커지기 때문인 것으로 생각된다.

유전상수와 입자크기와의 관계를 살펴보면 K. Okazaki의 보고에 의하면<sup>19)</sup> Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>에서는 입자크기가

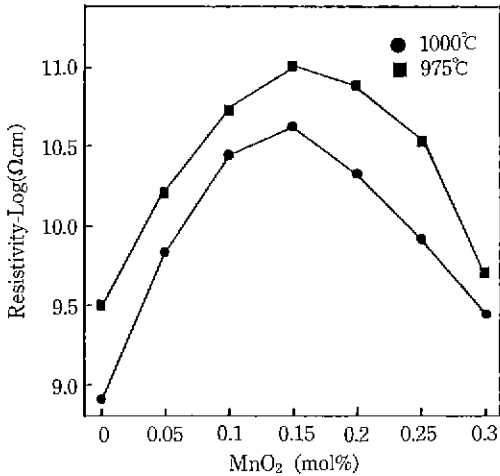


Fig. 6. Resitivity with the amount of MnO<sub>2</sub> contents.

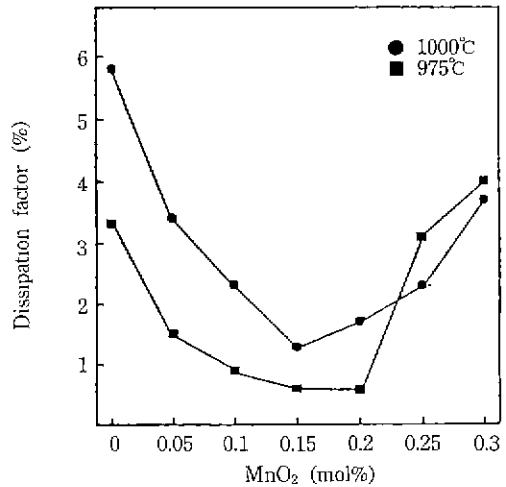


Fig. 7. Dissipation factor as a function MnO<sub>2</sub> content.

증가할 때 실온에서는 유전상수는 증가한다고 했으며 Curie 온도에서는 유전상수가 감소한다고 했다. 또 Buessem과 Cross<sup>14)</sup> BaTiO<sub>3</sub>에서는 입자크기가 증가할 때 curie 온도에서의 상변태시 생성되는 입자내부의 stress를 90° twin의 생성으로 감소시키기 때문에 유전상수는 감소한다고 했다. 그러나 Swartz와 Shrouf<sup>5)</sup>에 따르면 PMN ceramics에서는 입자크기가 증가할 때 유전상수가 증가하는데 이는 domain이나 stress 효과가 아니라 낮은 유전율을 갖는 입계의 파괴가 감소하여 전체적으로 높은 유전율을 갖는 입자의 파괴증가에 의해 증가한다고 했다.

0.20 mol% 이상의 MnO<sub>2</sub> 첨가는 입자의 성장을 억제하는데, 그 원인은 MnO<sub>2</sub>가 입계에 편석되어 입자의 성장을 위한 입계의 이동이 MnO<sub>2</sub>의 과잉농도로 인하여 방해받아 입자의 성장을 억제하거나 지연을 초래했기 때문으로 판단된다.

### 3.3. 절연저항과 유전손실

Fig. 6은 MnO<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 절연저항을 나타내었다. PFN-PFW의 기본조성은 소결될 때 Fe<sup>3+</sup>이온이 부분적으로 Fe<sup>2+</sup>이온으로 환원됨에 따라 electron hole 전도도가 증가되므로 절연저항값이 낮다. 그러나 Mn이온이 Fe이온에 치환됨에 따라 electron이 발생하게 되어 electron과 hole 사이의 보상효과에 따라 carrier의 농도가 감소하게 되어 절연저항이 증가함을 알 수 있었다. 그러나 0.15 mol% 이상에서는 Mn이 charge carrier를 생성하여 절연저항값은 감소한다.



MnO<sub>2</sub>의 첨가량과 유전손실관계는 Fig. 7에 나타내었다. 0.15 mol%까지는 감소하다가 그 이상에서는 증가를 나타냈다. 다음과 같은 식에 의해 유전손실은 절연저항과는 역비례를 나타냄을 알 수 있다.

$$\sigma = \omega \cdot \epsilon'' = 1/\rho \quad (4)$$

- σ : Electrical conductivity
- ω : Angular frequency
- ε'' : Dielectric loss factor
- ρ : Electrical resistivity

## 4. 결 론

1. PFN-PFW계에 MnO<sub>2</sub>를 첨가하는 경우 미세구조와 전기적 물성의 측정결과에 따라 Mn<sup>4+</sup>의 고용한계는 0.15~0.20 mol% 부근임을 알 수 있었다.
2. MnO<sub>2</sub>는 고용한계내에서는 입자성장을 일으키고, 고용한계 이상에서는 입계에 편석되어 입자성장을 방해한다.
3. MnO<sub>2</sub>의 첨가에 따라 유전율과 유전손실값은 감소하다가 고용한계를 지나서는 증가한다.
4. MnO<sub>2</sub>를 첨가함에 따라 절연저항은 증가하다가 고용한계를 지나서는 감소한다.

## REFERENCES

1. S. Fujiwara, K. Furukawa, N. Kikachi, O. Iizawa, and

- H. Tanaka, "High Dielectric Constant Type Ceramic Composition," U.S. Pat. 4265668 (1981).
2. Y. Sakabe, and Y. Hamaji, "Ceramic Dielectric Composition," U.S. Pat. 43365668 (1982).
  3. H.D. Pack, and A.E. Brown, "Ceramic Composition for Dielectric in Multilayer Capacitor," U.S. Pat. 45 50088 (1985).
  4. M Yonezawa, K. Utsumi and Ti Ohno: Proc. 1st Mtg. on Ferroelectric Mater. and Appl., 297 (1977).
  5. S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schulze, and L.E. Cross, "Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am Ceram Soc.*, **67**(5), 311-315 (1984).
  6. Y.P. Ahn and J.S. Park, "The Effects of  $MnO_2$  and  $Cr_2O_3$  on Piezoelectric Properties of  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})_{0.5}Ti_{0.4}Zr_{0.3}O_3$  Ceramics," *J. Korea. Ceram. Soc.*, **19**(4), 293-299 (1982).
  7. D.W. Kim, B.I. Kim, and H.G. Kim, "Effect of  $MnO_2$  Addition on Electric Properties and Microstructure in  $Pb[(Cd_{1/2}W_{1/2})_{0.02}Zr_{0.505}Ti_{0.475}]O_3$ ," *J. Korea Ceram. Soc.*, **25**(6), 571-576 (1988).
  8. G.A. Smolenskii, A.I. Agranovskaya, S.N. Popov, and V.A. Isupov, "New Ferroelectrics of Complex Composition," *Sov. Phy. Tech. Phys.*, **3**, 1981-1982 (1958).
  9. G.A. Smolenskii, A.I. Agranovskaya, and V.A. Isupov, "New Ferroelectrics of Complex Composition," *Soviet Physics-Solid State* **1**, 907-908 (1959).
  10. Thomas R. Shrout, Scott L. Swartz, and Michael J. Haun, "Dielectric Properties in the  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  Solid-Solution system," *Ceram. Bull.*, **63**(6), 808-820 (1984)
  11. Michael P. Kassarian, Robert E. Newnham, and James V. Biggers, "Reaction of Losses in Lead-Iron Niobate Dielectric Ceramics," *Ceram Bull.*, **64**(9), 1245-1248 (1985).
  12. Michael P. Kassarian, Robert E. Newnham, and James V. Biggers, "Sequence of Reactions During Calcining of a Lead-Iron Niobate Dielectric Ceramic," *Ceram Bull.*, **64**(8), 1108-1111 (1985).
  13. K. Okazaki, and K. Nagata, "Effects of Density and Grain Size on the Elastic and Piezoelectric Properties of  $Pb(Zr-Ti)O_3$  Ceramics," *J. Soc. Mater Sci, Jap.*, **4**, 404-412 (1972).
  14. W.R. Buessem, L.E. Cross, and A.K. Goswami, "Phenomenological Theory of Highpermittivity in Fine-grained Barium Titanate," *J. Am. Ceram Soc.*, **49**(1), 33-36 (1966).
  15. S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schulze, and L.E. Cross. "Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am Ceram Soc.*, **67**(5), 311-315 (1984).