

## 용융염 합성법에 의한 $MnO_2$ 가 첨가된 $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 의 유전성

박경봉·윤기현

연세대학교 공과대학 요업공학과

(1990년 12월 7일 접수)

---

### Dielectric Properties of $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ with $MnO_2$ Prepared by Molten Salt Synthesis Method

Kyung Bong Park and Ki Hyun Yoon

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received December 7, 1990)

#### 요 약

KCl-NaCl 용융염 합성법으로 제조한  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  세라믹스의 미세 구조 및 유전 특성에 미치는  $MnO_2$ 의 영향에 대하여 연구하였다.

0.25wt%까지의  $MnO_2$  첨가시 밀도는 증가하였고, 입자크기는 감소하였다. 그러나 더 이상의  $MnO_2$  첨가시 입자 성장과 함께 밀도는 감소하였다. 유전상수는  $MnO_2$  첨가량 증가에 따라 계속해서 증가하였으며, 유전손실은 0.25wt% 첨가시 까지 감소하다, 더이상의 첨가시 유전손실은 증기하였다. 이는  $Mn^{4+}$ 이  $Fe^{3+}$ 에 치환됨에 따른 전하보상효과 및 고용한계 이상에서 생성되는 제2상의 영향에 기인된다.

#### ABSTRACT

The effects of  $MnO_2$  on the microstructure and dielectric properties of  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  ceramics prepared by KCl-NaCl molten salt synthesis(MSS) method have been investigated.

As the amount of  $MnO_2$  increased up to 0.25wt%, the density increased and the grain size decreased, while above 0.25wt%, the density decreased with the grain growth. Dielectric constant increased with increasing the amount of  $MnO_2$ , and dielectric loss decreased up to 0.25wt% and then increased. This is due to the compensation effect by the substitution of  $Mn^{4+}$  to  $Fe^{3+}$  and the appearance of the second phase.

#### 1. 서 론

$Pb(B_1, B_2)O_3$  ( $B_1=Fe, Mg, Zn, Ni$  등,  $B_2=Nb, Ta, W$  등)의 페롭스카이트 구조를 가진 물질들은 기존의  $BaTiO_3$ 에 비해 비교적 낮은 소결온도와 높은 유전상수로 인해, 많은 연구의 대상이 되어 왔다<sup>1-3)</sup>. 특히

$Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  (이후 PFN)는 비교적 높은 큐리온도 (112°C)와 높은 유전상수(10,000), 낮은 소결온도 (<1100°C)로 인해, 많은 유전체 및 압전체 재료로 사용되어 왔다<sup>4,5)</sup>.

이들 재료들의 공통적인 제조상의 어려움은 간단한 고상반응에 의해 제조되지 않고, 하소과정 중 여러 단계의

중간 생성물질의 생성 및 반응에 의해서 제조된다는 점이며, 이 과정 중 유전성의 현저한 저하를 가져오는 pyrochlore 상이 생성되어 최종 생성물에 잔존하게 된다<sup>9)</sup>. 이의 제거 방법으로는 하소 및 분쇄 과정의 반복<sup>7)</sup>, 과잉의 PbO 및 MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 첨가<sup>8)</sup>, 졸겔 법<sup>10)</sup>과 B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> 자리의 구성 물질간에 반응을 시킨 후 PbO를 첨가하여 2차 하소시키는 novel 법<sup>10)</sup> 등이 있다. 이 방법들은 부분적으로 성공을 거두었으나, 고온의 열처리, 반복 하소시의 불순물의 혼입, 고가의 출발 물질 등의 문제점을 안고 있다. 본 실험실에서는 BaTiO<sub>3</sub><sup>11)</sup> 및 PZT<sup>12)</sup> 합성에서 저온 합성 및 반응성의 향상, 입자 크기 조절 등의 효과를 나타낼 바 있는 용융법 합성법을 이용하여 98% 이상의 순수한 페로스카이트상의 Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>를 합성할 수 있다<sup>13)</sup>.

한편 PFN은 유전 상수는 큰 반면, 캐패시터로의 응용시 중요한 결정 인자인 유전 손실이 매우 크기 때문에 유전 손실의 저하가 필수적이다. Shrout<sup>3)</sup>와 Kassarijian<sup>14)</sup> 등에 따르면 PFN-PNN계 등의 유전 손실 감소에 MnO<sub>2</sub>의 첨가가 매우 효과적이라고 보고한 바 있다.

따라서 본 연구에서는 pyrochlore 상의 잔존을 막기 위해 용융법 합성법을 이용하여 PFN-MnO<sub>2</sub> 세라믹스를 제조하고 PFN 세라믹스의 미세 구조 및 유전 특성에 미치는 MnO<sub>2</sub>의 영향을 논하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편 제조

출발 물질로는 순도 99.9% 이상의 PbO(Aldrich Chem. Co., U.S.A), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(High Purity Co., Japan), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Aldrich Chem. Co., U.S.A), MnO<sub>2</sub>(Fluke AG) 분말을 사용하였고 용융염으로는 NaCl과 KCl을 1:1의 몰비로 하고, 원료 분말에 대한 용융염의 중량비를 0.5로 고정하여 실험하였다. MnO<sub>2</sub>는 0.1에서 1.0wt%까지 변화시켜 첨가하였으며 각 조성을 칭량하여 지르코니아 볼로써 20시간 에탄올을 매체로 잘 혼합 분쇄한 후 건조하였다. 건조 분말은 알루미늄 도가니에서 800°C 2시간 하소시켰으며, 하소 후 잔존하는 염은 이차이온교환수로 hot plate 위에서 교환하며 세척하였고, AgNO<sub>3</sub>를 이용하여 Cl<sup>-</sup>의 잔존여부를 검출하였다. 수세한 분말을 건조시킨 후 60mesh로 체가름하고 20,000psi의 압력으로 등압 성형하여 원판형 시편을 준비하였다.

소결은 PbO의 휘발을 억제하기 위해 PbZrO<sub>3</sub>-5wt% ZrO<sub>2</sub>를 분위기 분말로 하여 300°C/h의 속도로 승온하여 950°C에서 4시간 유지한 후 노냉하였다. 전기적 특성 측정은 시편의 양면을 잘 연마한 후 연마시 생긴 응력을 완화시키기 위해 600°C 1시간 열처리한 후, Au를 sputtering 하여 전극을 입혀 행하였다.

### 2.2. 측정 및 관찰

격자 상수는 XRD를 분석하고 (220), (321), (303), (331)면의 회절 peak를 픽하여 최소 차승법으로 구하였으며, EDS가 부착된 SEM(Jeol, Japan)를 이용하여 미세구조 및 제2상의 성분을 분석하였다.

유전성은 LCR meter(Ando, Japan)을 이용하여 1kHz

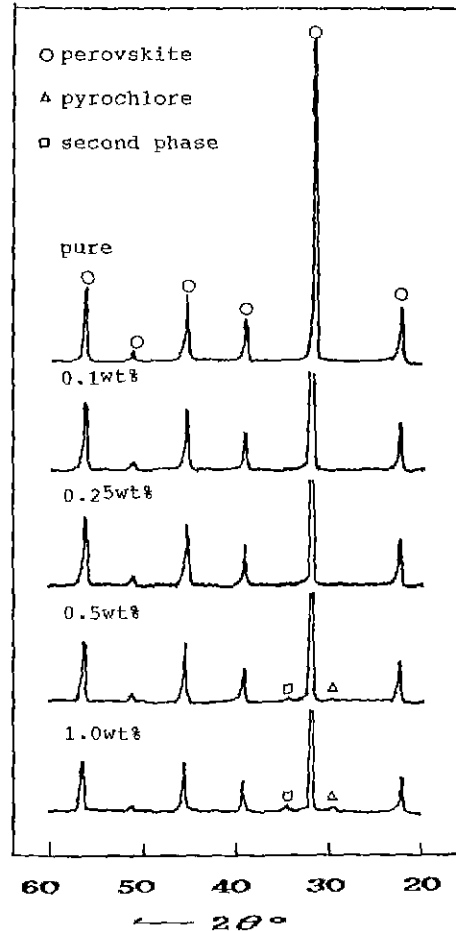


Fig.1. XRD patterns of PFN-MnO<sub>2</sub> ceramics sintered at 950°C.

에서 측정하였고 비저항은 multimeter와 electrometer를 이용 2단계법으로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig.1은  $950^{\circ}C$ 에서 소결한 PFN 세라믹스의  $MnO_2$  첨가량 변화에 따른 XRD pattern을 나타낸 것이다.  $MnO_2$  첨가량이 0.25wt%까지는 페롭스카이트상의 회절 peak 이외에 어떤 상의 peak도 존재하지 않았으나, 더 이상의 첨가시 pyrochlore 상과 제2상의 peak가 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 이는  $MnO_2$ 가 PFN 격자내로 고용이 되

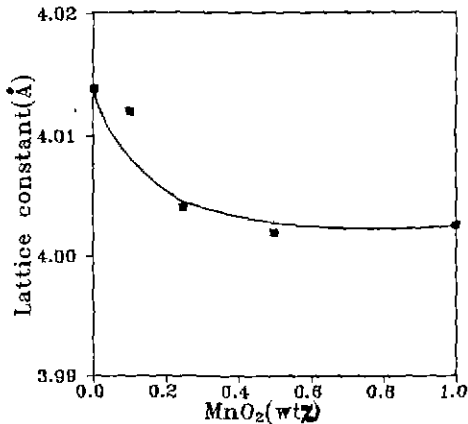


Fig. 2. Lattice constant of PFN- $MnO_2$  ceramics sintered at  $950^{\circ}C$ .

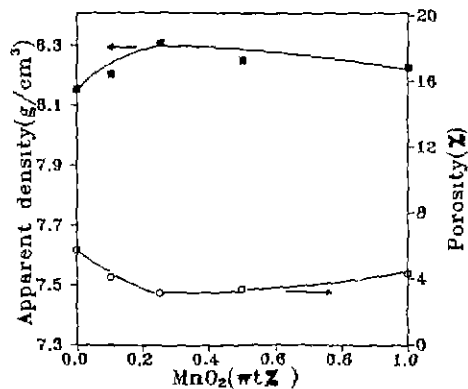


Fig. 3. Variation of apparent density, porosity with  $MnO_2$  addition.

다가 0.5wt% 이상 첨가시에는 더 이상 고용되지 못하고 석출되면서 pyrochlore 상과 제2상을 석출시키기 때문이다.

Fig.2는  $MnO_2$  첨가량 변화에 따른 격자 상수 변화를 나타낸다. 0.25wt% 첨가시까지는 급격한 격자 상수 감소를 나타내며 더 이상 첨가시는 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 이 결과는  $MnO_2$ 의 PFN 격자내로의 치환을 나타내주는 것으로 Mn의 치환 가능한 자리는 이온 반경 차를 고려할 때 Fe 자리이며<sup>15</sup>, 이때  $Fe^{2+}$  보다 이온 반경이 작은  $Mn^{4+}$ 의 치환으로 격자 상수는 감소하였다.

Fig.3은  $MnO_2$  첨가량 변화에 따른 밀도 및 기공율 변화를 나타내고, Fig.4는 이때의 미세 구조 변화를 나타낸다. 0.25wt%  $MnO_2$  첨가시까지만도의 증가 및 기공율 감소를 나타내다, 더 이상의 첨가시 밀도의 완만한 감소, 기공율의 약간의 증가를 나타낸다. 0.25wt% 까지 첨가시의 밀도 증가는 Fig.4의 미세 구조에서 소결시 결정립의 이상 성장 억제 효과에 따른 치밀화 촉진 현상으로 볼 수 있고, 이러한 결정립 성장 억제 효과는 Atkin<sup>15</sup> 등의 PZT 실험시 B site에  $Nb^{5+}$ ,  $Al^{3+}$  등을 첨가했을 때도 볼 수 있었으며, PZT에  $MnO_2$ 를 첨가했을 때의 결과도 일치한다<sup>16</sup>. 한편 더이상의 첨가시 밀도 감소는 이상 입자 성장에 따른 기공율 증가에 따른 것이다. 이때의 입자 성장은,  $PbO$ 와  $Fe_2O_3$ 의 상평형도<sup>17</sup>에 따르면  $PbO$ 와  $Fe_2O_3$  몰비가 1:2인 경우  $910^{\circ}C$ , 1:6인 경우는  $945^{\circ}C$ 에서 액상 형성이 시작되므로 본 실험의 소결 온도인  $950^{\circ}C$ 에서는  $PbO$ 와  $Fe_2O_3$ 가 다량인 액상 형성이 가능하다고 하겠다. Fig.5의 EDS 분석에서도 제2상인 grain B의 조성은 Pb와 Fe의 mole 비가 1:6으로 이를 뒷받침할 수 있다.

Fig.5는 Mn의 PFN 격자내로의 고용 한계 이상인 0.5 wt%  $MnO_2$ 를 첨가한 PFN 세라믹스의 제2상의 존재 여부를 보기 위해 화학 etching 한 표면을 관찰한 미세구조 및 EDS spectra를 나타낸 것으로서, PFN matrix에 해당하는 grain A는 미량의  $MnO_2$ 가 첨가된 PFN이 존재하고 있으며, 제2상인 grain B는 Fe가 주된 성분을 이루고 Pb와 Mn이 고용되어 있다. 이는 Mn의 고용한계 이상에서 반응과정 중에 생성된 Fe rich 상이라고 하겠다.

Fig.6은  $MnO_2$  첨가량 변화에 따른 온도 변화에 대한 유전 상수 변화를 나타낸 것이다. 순수한 PFN에 비해  $MnO_2$  첨가량이 증가함에 따라 계속 증가하는 경향을 나타내며, 큐리온도는 저온으로 이동하였다. 0.25wt%까지의  $MnO_2$ 를 첨가할 때 첨가된  $Mn^{4+}$ 와  $Fe^{3+}$ 의 valency 차

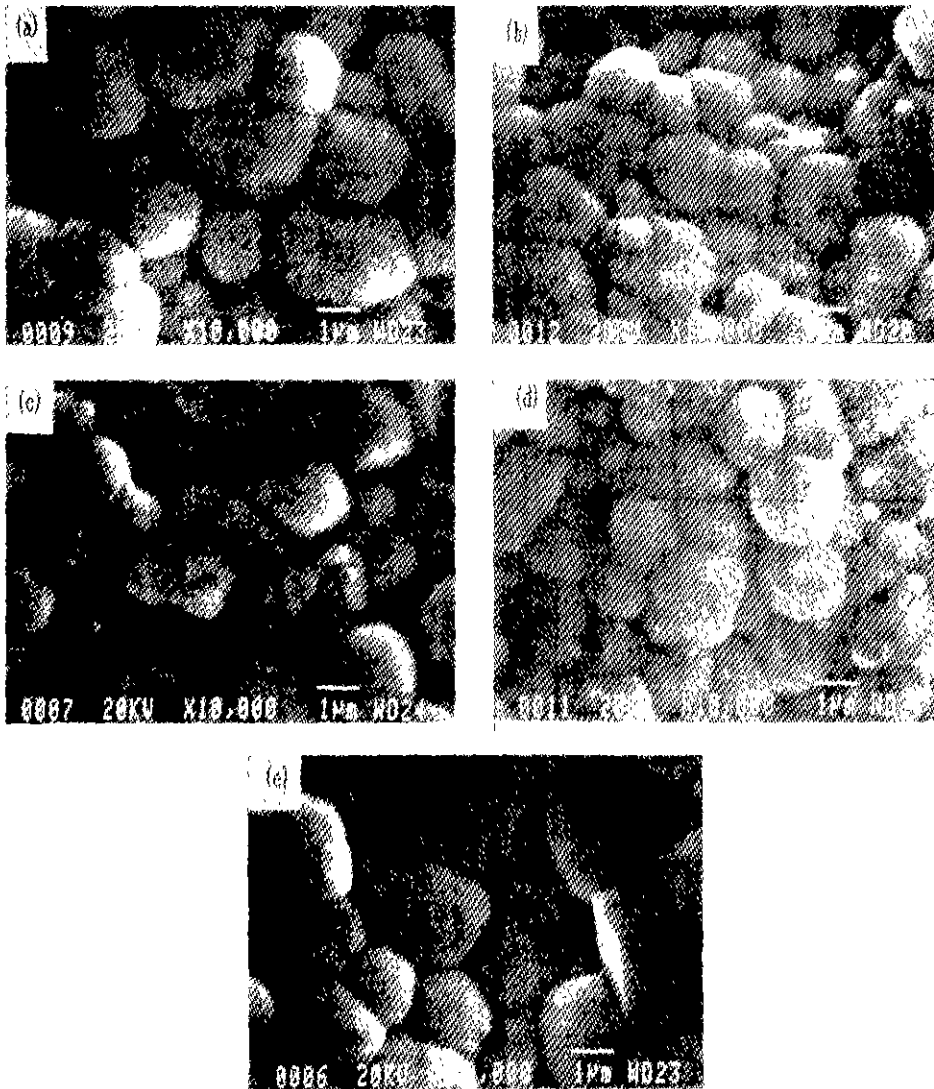
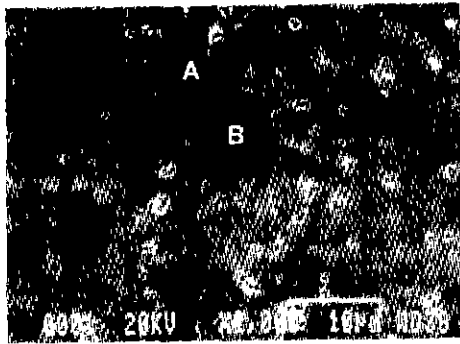


Fig. 4. SEM photographs of PFN-MnO<sub>2</sub> ceramics. (a)0.0wt%, (b)0.1wt%, (c)0.25wt%, (d)0.5wt% and (e) 1.0wt% MnO<sub>2</sub>.

이에 의한 Pb 공공의 형성에 따른 space charge polarization의 증가와 기공율의 감소로 인한 discharge 영향의 감소로 유전상수는 증가하였다. 더이상의 첨가시에도 계속 유전상수가 증가하는 것은 Fig. 8의 비저항 감소에서도 알 수 있듯이, Fig. 5의 EDS spectra에서 나타낸 바 Fe가 주된 성분으로 된 제2상이 저항이 낮은 impurity layer로 작용하여 interface space charge polarization을 증대 시킨 결과로 설명될 수 있다<sup>16,18)</sup>.

Fig. 7의 유전손실 변화에서 0.25wt%까지의 유전손실 감소는 Fig. 8의 비저항 결과에서 알 수 있는 바, Mn<sup>4+</sup>가 Fe<sup>3+</sup>에 치환됨에 따라 전자 보상을 위해 생성되는 전자가 소결시 Fe<sup>3+</sup>에서 Fe<sup>2+</sup>로의 전이로 생성되는 hole을 보상에 줌으로써 비저항의 증가를 가져오고 결국 유전손실의 저하를 가져왔다. 이는 ShROUT 등의 PFN-PNN 계에 대한 MnO<sub>2</sub> 첨가시의 비저항 증가와 같은 결과를 나타낸 다<sup>2)</sup>. 더 이상의 첨가시의 유전손실의 증가는 전술 한 바



	Grain A	Grain B
Element	Atom. %	Atom. %
PbM	49.064	11.24
FeK	20.530	67.04
NbL	24.922	1.74
MnK	5.484	19.98

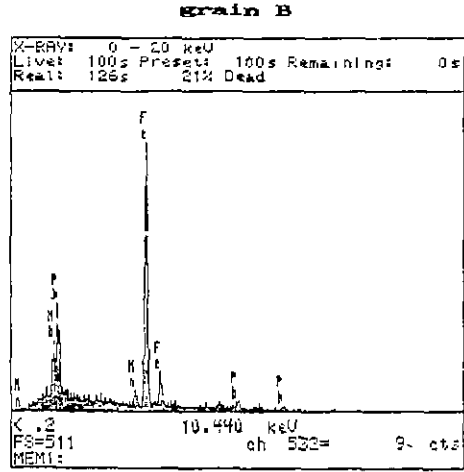
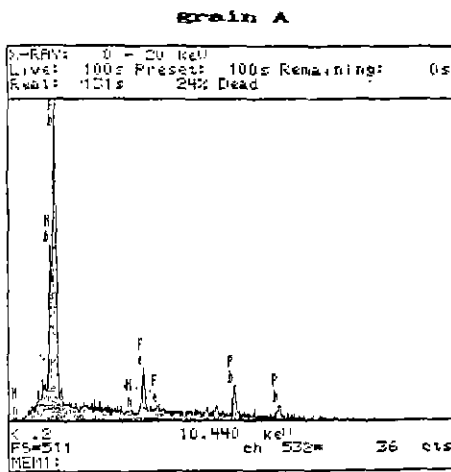


Fig.5. EDS spectra of PFN-0.5wt%  $MnO_2$  microstructure.

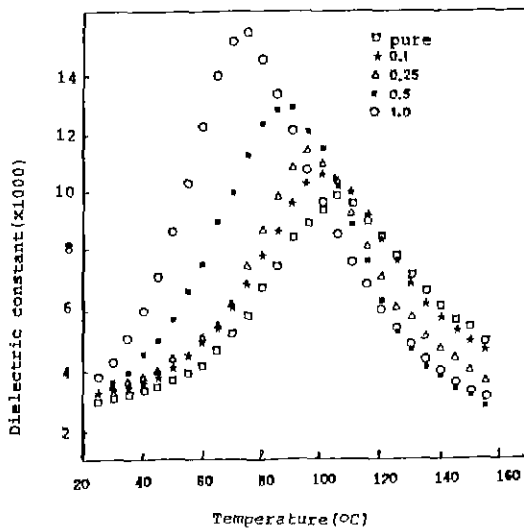


Fig.6. Dielectric constant vs temperature for PFN- $MnO_2$  ceramics.

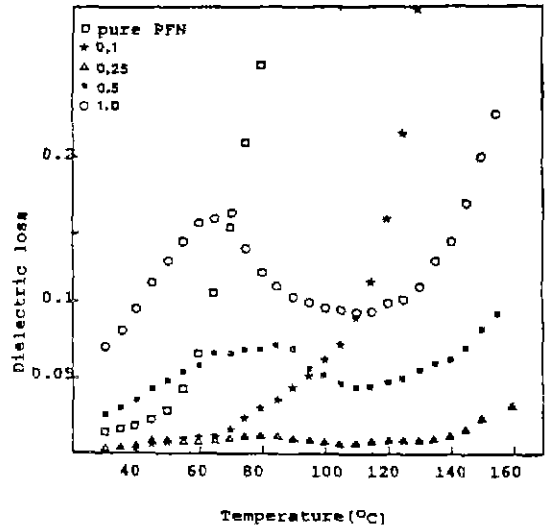


Fig 7. Dielectric loss vs temperature for PFN- $MnO_2$  ceramics

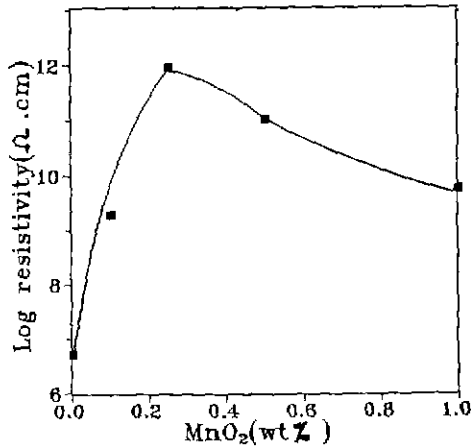


Fig. 8. Resistivity of PFN-MnO<sub>2</sub> ceramics sintered at 950°C.

와 같이 비저항 감소에 따른 conductivity loss 의 증대로 설명할 수 있다

4. 결 론

- 1) XRD 및 밀도, 미세구조 변화로 볼 때, PFN 에 MnO<sub>2</sub>의 고용한계는 약 0.25wt%이다.
- 2) 0.25wt% MnO<sub>2</sub> 첨가시 까지 밀도가 증가하고, 입자 크기의 감소를 나타내다, 더 이상의 첨가시 입자성장은 하였으나 밀도는 감소하였다.
- 3) 유전상수는 첨가량 증가에 따라 계속 증가하였으며, 유전손실은 0.25wt% 첨가시 가장 낮은 값을 나타내었다.
- 4) PFN-MnO<sub>2</sub> 세라믹스의 최적 특성은 0.25wt% MnO<sub>2</sub> 첨가시 1kHz 에서 유전상수=11,500, 유전손실=0.015, 리저항>10<sup>12</sup>Ω·cm 이었다.

[감사의 글]

본 연구는 한국과학재단의 지원으로 이루어졌으므로 이에 감사 드린다.

REFERENCES

1. G.A. Smolenskii and A.I. Agranovskaja, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compounds," *Sov. Phys. Sol. State*, **1** (10)

- 1429-37 (1960).
2. M. Halmi, G. Desgardin and B. Raveau, "Improved Lead Perovskite Compounds (PFN-PFT) for Z5U Capacitor Application," *Adv. Ceram. Mat.*, **3** (1) 32-37 (1988).
3. T.R. Shrout, S.L. Swartz and M.J. Haun, "Dielectric Properties in the Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Solid Solution System," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63** (6) 808-810 (1984).
4. K. Furukawa, S. Fujiwara, N. Kikachi, O. Iizawa and H. Tanaka, "High Dielectric Constant Type Ceramic Composition Consisting Essentially of Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>," U.S. Pat. 4 216 102 (1980).
5. O.S. Didkovskaya, N.I. Selicova and V.V. Klimov, "Piezoelectric Materials in the system PbTiO<sub>3</sub>-Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub>," *Inorganic. Mat.*, **14** (6) 881-883 (1978).
6. M. Lejeune and J.P. Boilot, "Formation Mechanism and Ceramic Process of the Ferroelectric Perovskite : Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> and Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>," *Ceram. Int.*, **8** (3) 99-103 (1982).
7. M. Lejeune and J.P. Boilot, "Influence of Ceramic Processing on Dielectric Properties of Perovskite Type Compound ; Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>," *Ceram. Int.* **9** (4) 119-122 (1983).
8. D.H. Kang and K.H. Yoon, "Dielectric Properties Due to Excess PbO and MgO in Lead Magnesium Niobate Ceramics," *Ferroelectrics*, **87**, 255-264 (1988).
9. H.M. Quek and M.F. Yan, "Sol-Gel Preparation and Dielectric Properties of Lead Iron Niobate Ceramics," *Ferroelectrics*, **74**, 95-108 (1988).
10. S.L. Swartz and T.R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate Thin Films," *Mat. Res. Bull.*, **17**, 1245-1250 (1982).
11. K.H. Yoon, K.Y. Oh and S.O. Yoon, "Influence of Synthesis Method of the PTCR Effect in Semiconducting BaTiO<sub>3</sub>," *Mat. Res. Bull.*, **21** (12) 1429-1437 (1986).

12. R.H. Arendt, J.H. Rosolowski and J.W. Szymaszek, "Lead Zirconate Titanate Ceramics from Molten Salt Synthesized Powders," *Mat. Res. Bull.*, **14** 703-709 (1979).
13. K.H. Yoon, C.K. Kwack and D.H. Kang, "Dielectric Properties of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  Ceramics Prepared by KCl Molten Salt Synthesis," *Ferroelectrics*, *in print*.
14. M.P. Kassirjian, R.E. Newnham and J.V. Biggers, "Reduction of Losses in Lead Iron Niobate Dielectric Ceramics," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **64** (9) 1245-48 (1985).
15. R.B. Atkin and R.M. Fulrath, "Point Defects and Sintering of Lead Zirconate-Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** (5) 265 (1971).
16. J.S. Kim, K.H. Yoon, B.H. Choi, J.O. Park and J.M. Lee, "Piezoelectric Properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** (2) 187-194 (1990).
17. E.M. Levin, C.R. Robins and H.F. McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramists," vol.1, Fig.282 (1964).
18. J.M. Herbert, "Ceramic Dielectrics and Capacitors," *Electrocomponent Science Monographs*, vol.6, pp.17-18 Gordon and Breach, NY (1985).