

**สมบัติไดโอดีทริกของสารเฟอร์ไรต์ไดโอดีทริกบิสแมทโซเดียมไททานเนตและ
บิสแมทโซเดียมไททานเนต-เลดไททานเนตที่โด๊ปด้วยแบเรียมแคดไอออน**

นางสาว เกศรินทร์ พิมรักษา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-637-286-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**DIELECTRIC PROPERTIES OF Ba²⁺ DOPED BNT AND BNT-PT
FERROELECTRICS**

Miss Kedsarin Pimraksa

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Technology Ceramics**

Department of Materials Science

Graduate School

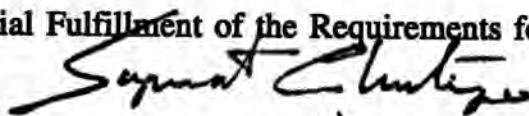
Chulalongkorn University

Academic Year 1997

ISBN 974-637-286-6

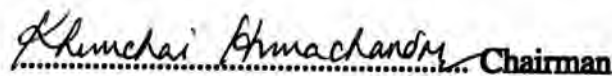
Thesis Title **Dielectric Properties of Ba²⁺ Doped BNT and
BNT-PT Ferroelectrics**
By **Kedsarin Pimraksa**
Department **Materials Science**
Thesis Advisor **Sutin Kuharuangrong, Ph.D.**

.....
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in
Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.



..... **Dean of Graduate School**
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

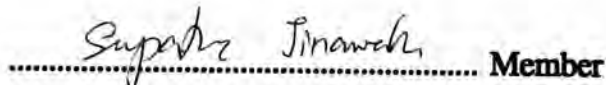
Thesis Committee



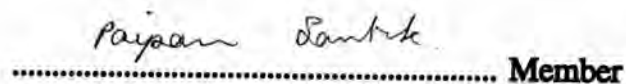
..... **Chairman**
(Assistant Professor Khemchai Hemachandra, Ph.D.)



..... **Thesis Advisor**
(Sutin Kuharuangrong, Ph.D.)



..... **Member**
(Associate Professor Supatra Jinawath, Ph.D.)



..... **Member**
(Associate Professor Paiparn Santisuk, M.Met.)

เกศรินทร์ พิมพ์รักษา : สมบัติไดอิเล็กทริกของสารเฟอร์โรอิเล็กทริกบิสมาทโซเดียมไททานเนต และ บิสมาทโซเดียมไททานเนต-เลดไททานเนต ที่โด๊ปด้วยแบเรียมแคดไอออน (DIELECTRIC PROPERTIES OF Ba²⁺ DOPED BNT AND BNT-PT FERROELECTRICS) อ. ที่ปรึกษา : ดร. สุทิน คุณาเรืองรอง ; 100 หน้า. ISBN 974-637-286-6

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก และโครงสร้างจุลภาคของสารบิสมาทโซเดียมไททานเนตและบิสมาทโซเดียมไททานเนต-เลดไททานเนตที่โด๊ปด้วยแบเรียมแคดไอออน โดยใช้ปริมาณของแบเรียมที่ใส่โด๊ปและอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา มาเป็นตัวแปร นอกจากนี้ยังทำการตรวจสอบพบเฟสอื่น ที่เกิดขึ้นในทั้ง 2 ระบบนี้ด้วย

ผลของการโด๊ปแบเรียมในบิสมาทโซเดียมไททานเนต พบว่าขนาดของเกรนเล็กลง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น ตลอดช่วงอุณหภูมิของการตรวจสอบ และเมื่อใช้แบเรียมในปริมาณ 5% ทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสลดลงจากอุณหภูมิ 170 เป็น 72 องศาเซลเซียส นอกจากนี้การใช้แบเรียมเพิ่มขึ้นมีผลต่อค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่เพิ่มขึ้น รวมทั้งยังพบอื่นเป็นจำนวนมากที่การโด๊ปด้วยแบเรียม 15% ซึ่งอาจเป็นสาเหตุทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำลง

สำหรับระบบของบิสมาทโซเดียมไททานเนต-เลดไททานเนตที่โด๊ปด้วยแบเรียมสามารถหยุดการโตของเกรนได้ด้วย และการโด๊ปด้วยแบเรียม 5% ทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงขึ้นทั้งที่อุณหภูมิคูรีและที่อุณหภูมิห้อง ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกค่อนข้างคงที่และอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสลดลงจาก 152 เป็น 68 องศาเซลเซียส แต่เมื่อใช้แบเรียมเพิ่มขึ้นเป็น 10% และ 15% ค่าคงที่ดังกล่าวจะตกลง ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกไม่เปลี่ยนแปลง แต่อุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนเฟสหายไป ดังนั้นที่ปริมาณแบเรียม 5-10% จึงเป็นช่วงที่มีการเปลี่ยนเฟส เมื่อเปรียบเทียบทั้ง 2 ระบบ พบว่าระบบของบิสมาทโซเดียมไททานเนต-เลดไททานเนตที่โด๊ปด้วยแบเรียมมีขนาดของเกรนโตกว่าเล็กน้อย ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมากกว่า รวมทั้งมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่า สำหรับงานวิจัยนี้พบว่าส่วนผสมของบิสมาทโซเดียมไททานเนต-เลดไททานเนตที่โด๊ปด้วยแบเรียม 5% มีสมบัติทางไดอิเล็กทริกที่เหมาะสมที่สุดต่อการใช้งาน

ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์.....
สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเซรามิก.....
ปีการศึกษา.....2540.....

ลายมือชื่อนิติ.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

C826291 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD: RELAXOR / FERROELECTRIC / HIGH TEMPERATURE CAPACITOR

KEDSARIN PIMRAKSA : DIELECTRIC PROPERTIES OF Ba²⁺ DOPED BNT AND BNT-PT FERROELECTRICS. THESIS ADVISOR : SUTIN KU HARUANGRONG, Ph.D. 100 pp. ISBN 974-637-286-6

The dielectric properties and the microstructures in Ba doped Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ (BNT) and 0.90Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ - 0.10PbTiO₃ (0.90BNT-0.10PT) solid solutions were investigated as functions of %Ba and sintering temperature. In addition, a second phase of these systems was observed.

Ba decreased grain size of BNT and increased the dielectric constant throughout the temperature range. 5% Ba lowered the first transition temperature from 170 °C to 72 °C. As % Ba increased the dissipation factor also increased. The second phase at 15% Ba doped BNT lowered the dielectric constant (K') at Curie temperature.

Ba doped 0.90BNT-0.10PT also limited grain growth. With 5% Ba doped 0.90BNT-0.10PT, K' increased both at Curie point and room temperature, the dissipation factor decreased and the first transition temperature lowered from 152 °C to 68 °C. Further addition of Ba to 10 % and 15%, the K' tended to decrease, the dissipation factor did not vary and the first transition temperature disappeared. Thus, the phase boundary was between 5-10% Ba. Compared with those of Ba doped BNT, the grain size of Ba doped 0.90BNT-0.10PT was larger, the K' was higher and the first transition temperature was lower. For this research 5% Ba doped 0.90BNT-0.10PT gave the optimum dielectric properties for high temperature capacitor.

ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์.....

สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเซรามิก.....

ปีการศึกษา.....2540.....

ลายมือชื่อนิสิต.....*Harat Worub*.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....*Sutin Kuharungrong*.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

Acknowledgements

I wish to express my deep gratitude to my advisor, Dr. Sutin Kuharuangrong, for her valuable guidance, advice and encouragement throughout this task.

I am grateful to Assoc. Prof. Dr. Supatra Jinawath for the experimental support.

My thanks are also extended to the staff of Metallurgy and Materials Science Research Institute, especially to Miss Sawalee Saenapitak and Mr. Veera Chukrachun for their kind assistance. I also wish to thank Mrs. Rujiporn Prateepsen and Mr. Manop Tirattanasompot, the staff of Scientific Technological Research Equipment Centre for their helpful advice and assistance in testing. I am also greatly realized the kindness of Miss Piyada Chinpinitnun, representative from Ceracolor (Thailand) Company, Ltd. for silver-paste.

I gratefully acknowledge the financial support from the National Science and Technology Development Agency, Ministry of Science, Technology and Environment. I also thank the staff of the Siam Cement Public Company Limited for their necessary assistance.

Appreciation is extended to Miss Patarawan Kahawong, Mr. Sukkasem Kungwantrakoon, Miss Kanok-orn Pothinun, Mr. Apirad Piboonkulsumrit, Miss Aunchana Chuanchookit, Mr. Chaiporn Tungthong, Mr. Sarawoot Hempunpirun, Miss Sutinee Sanansiang, my other friends and all of my graduate sisters for their laboratory assistance.

Finally, I would like to express my deepest appreciation to my parents and my brothers for their love, encouragement and worthy moral support throughout my study at Chulalongkorn University.

Contents

	Page
Abstract (Thai)	IV
Abstract (English)	V
Acknowledgements	VI
List of Tables	IX
List of Figures	X
Chapter	
1. Introduction	1
1.1 Background.....	1
1.2 Possible Approaches and Requirements.....	3
1.3 Background of BNT and BNT-PT.....	6
1.4 Objectives of this Thesis.....	9
2. Preparation of (1-x) BNT-BaT and (1-x) [0.90BNT - 0.10PT]- BaT Solid Solutions	11
2.1 Introduction.....	11
2.2 Preparation.....	12
2.3 Reaction Analysis Before and after Calcination of Powder.....	13
2.4 Weight loss, Shrinkage and Microstructure after Sintering.....	21
2.5 Results and Discussion.....	21
3. X-Ray Diffraction Analysis	38
3.1 Introduction.....	38
3.2 Results and Discussion.....	41
4. Dielectric Properties	47
4.1 Introduction.....	47
4.2 Procedure and Apparatus.....	51
4.3 Results and Discussion.....	51

5. Summary and Conclusions.....	90
6. Suggestions for Future Work.....	94
References.....	95
Appendix.....	99
Biography.....	100

List of Tables

Table	Page
1. Property difference between relaxor and normal perovskite ferroelectric and antiferroelectric.....	4
2. Comparison of weight loss from the calculation and the TGA measurement excluding moisture content.....	15
3. Weight loss and shrinkage versus temperatures and compositions in $(1-x)\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 - x\text{BaTiO}_3$	22
4. Weight loss, shrinkage versus temperatures and compositions in $(1-x)[0.90\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3 - 0.10\text{PbTiO}_3]-x\text{BaTiO}_3$	23
5. The lattice parameter from x-ray diffraction patterns.....	38
6. Maximum K' , the first and Curie temperature for Ba doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ as functions of frequencies and compositions at 1175 °C.....	59
7. Maximum K' , the first and Curie temperature for Ba doped $0.90\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.10\text{PbTiO}_3$ as functions of frequencies and compositions at 1175 °C.....	60
8. Maximum K' , the first and Curie temperature for Ba doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ as functions of compositions and sintering temperatures at 1 kHz.....	61
9. Maximum K' , the first and Curie temperature for Ba doped $0.90\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3 - 0.10\text{PbTiO}_3$ as functions of compositions and sintering temperatures at 100 kHz.....	62

List of Figures

Figures	Page
1. DTA curves of 0.95BNT-0.05BaT before and after calcination (a) before calcination (b) after calcination.....	16
2. DTA curves of 0.90BNT-0.10PT before calcination and (0.90BNT - 0.10PT)-0.15BaT after calcination (a) 0.90BNT-0.10P (b) 0.85(0.90BNT - 0.10PT)-0.15BaT.....	17
3. TGA curve of BNT.....	18
4. TGA curve of 0.95BNT-0.05BaT.....	19
5. TGA curve of 0.90BNT-0.10PT.....	20
6. SEM photomicrographs of BNT at different sintering temperatures (a) 1175 °C (b) 1200 °C.....	26
7. SEM photomicrographs of 0.95BNT-0.05BaT at different sintering temperatures (a) 1150 °C (b) 1175 °C (c)1200 °C (d) 1225 °C.....	27
8. SEM photomicrographs of 0.90BNT-0.10BaT at different sintering temperatures (a) 1150 °C (b) 1175 °C (c)1200 °C (d) 1225 °C.....	28
9. SEM photomicrographs of 0.95(0.90BNT-0.10PT)-0.05BaT at different sintering temperatures (a) 1150 °C (b) 1175 °C (c)1200 °C.....	29
10. SEM photomicrographs of (1-x)BNT-xBaT at 1150 °C (a) x = 0.05 (b) x = 0.10 (c) x = 0.15.....	30
11. SEM photomicrographs of (1-x)BNT-xBaT at 1175 °C (a) x = 0.0 (b) x = 0.05 (c) x = 0.10 (d) x = 0.15.....	31
12. SEM photomicrographs of (1-x)[0.90BNT-0.10PT]-xBaT at 1150 °C (a) x = 0.05 (b) x = 0.10 (c). x = 0.15	32

Figures

Page

13. SEM photomicrographs of $(1-x)[0.90\text{BNT}-0.10\text{PT}]-x\text{BaT}$ at 1175 °C (a) $x = 0.05$ (b) $x = 0.10$ (c) $x = 0.15$	33
14. SEM photomicrographs of $(1-x)[0.90\text{BNT}-0.10\text{PT}]-x\text{BaT}$ at 1200 °C (a) $x = 0.05$ (b) $x = 0.10$ (c) $x = 0.15$	34
15. EDS analysis of 0.85BNT-0.15BaT second phase in different shapes (a) Circular shape (b) plate - like shape	35
16. EDS analysis of single grain in 0.85BNT-0.15BaT.....	36
17. EDS analysis of 0.90[0.90BNT-0.10PT]-0.10BaT second phase.....	36
18. WDS analysis of overlapping peak of Ba and Ti peaks.....	37
19. XRD patterns of $(1-x)\text{BNT}-x\text{PT}$ at room temperature (6).....	42
20. XRD patterns of Ba doped both BNT and 0.90BNT-0.10PT at room temperature (a) Ba doped BNT (b) Ba doped 0.90BNT-0.10BaT.....	43
21. XRD patterns of 10% Ba doped both system at room temperature (a) 0.90BNT-0.10BaT (b) 0.90(0.90BNT-0.10PT)-0.10BaT.....	44
22. XRD patterns of $(1-x)\text{BNT}-x\text{BaT}$ at room temperature (a) $x = 0.05$ (b) $x = 0.10$	45
23. XRD patterns of $(1-x)[0.90\text{BNT}-0.10\text{PT}]-x\text{BaT}$ at room temperature (a) $x = 0.05$ (b) $x = 0.10$	46
24. Sample holder for the capacitance and dissipation factor measurements.....	52
25. Diagram of apparatus used for the capacitance and dissipation factor measurements at high temperature.....	53

Figures

<p>26. Change in dielectric constant and dissipation factor of $(1-x)$BNT-BaT at different frequencies at 1150 °C (a) $x = 0.05$ (b) $x = 0.10$ (c) $x = 0.15$ ◆ for 1 kHz, + for 10 kHz, ▲ for 100 kHz, □ for 1 MHz.....</p>	63
<p>27. Change in dielectric constant and dissipation factor of $(1-x)$BNT-BaT at different frequencies at 1175 °C (a) $x = 0.0$ (b) $x = 0.05$ (c) $x = 0.10$ (d) $x = 0.15$ ◆ for 1 kHz, + for 10 kHz, ▲ for 100 kHz, □ for 1 MHz.....</p>	66
<p>28. Change in dielectric constant and dissipation factor of $(1-x)$BNT-BaT at different frequencies at 1200 °C (a) $x = 0.0$ (b) $x = 0.05$ (c) $x = 0.10$ (d) $x = 0.15$ ◆ for 1 kHz, + for 10 kHz, ▲ for 100 kHz, □ for 1 MHz.....</p>	70
<p>29. Change in dielectric constant and dissipation factor of $(1-x)[0.90\text{BNT}-0.10\text{PT}]-x\text{BaT}$ at different frequencies at 1150 °C (a) $x = 0.05$ (b) $x = 0.10$ (c) $x = 0.15$ ◆ for 1 kHz, + for 10 kHz, ▲ for 100 kHz, □ for 1 MHz.....</p>	74
<p>30. Change in dielectric constant and dissipation factor of $(1-x)[0.90\text{BNT}-0.10\text{PT}]-x\text{BaT}$ at different frequencies at 1175 °C (a) $x = 0.0$ (b) $x = 0.05$ (c) $x = 0.10$ (d) $x = 0.15$ ◆ for 1 kHz, + for 10 kHz, ▲ for 100 kHz, □ for 1 MHz.....</p>	77
<p>31. Change in dielectric constant and dissipation factor of $(1-x)[0.90\text{BNT}-0.10\text{PT}]-x\text{BaT}$ at different frequencies at 1200 °C (a) $x = 0.0$ (b) $x = 0.05$ (c) $x = 0.10$ (d) $x = 0.15$ ◆ for 1 kHz, + for 10 kHz, ▲ for 100 kHz, □ for 1 MHz.....</p>	81
<p>32. Change in dielectric constant of $(1-x)$BNT-xBaT sintered at 1175 °C temperature at 1 kHz and 1175 °C ◆ for $x = 0.0$, + for $x = 0.05$, ▲ for $x = 0.10$, □ for $x = 0.15$.....</p>	85

Figures

33. Change in dielectric constant of 0.90BNT-0.10BaT as a function of sintering temperature at 1 kHz ◆ for 1150 °C, † for 1175 °C, ▲ for 1200 °C.....	85
34. Change in dissipation factor of (1-x)BNT-xBaT sintered at 1175 °C temperature at 1 kHz ◆ for x = 0.0, † for x = 0.05, ▲ for x = 0.10, □ for x = 0.15.....	86
35. Change in dielectric constant of (1-x)[0.90BNT-0.10PT]-xBaT sintered at 1175 °C temperature at 100 kHz for x = 0.0, ◆ for x = 0.05, † for x = 0.10, ▲ for x = 0.15.....	87
36. Change in dielectric constant of 0.95(0.90BNT-0.10PT)-0.05BaT as a function of sintering temperature at 100 kHz ◆ for 1150 °C, † for 1175 °C , ▲ for 1200 °C.....	87
37. Change in dissipation factor of (1-x)[0.90BNT-0.10PT]-xBaT sintered at 1175 °C temperature at different frequencies ◆ for 1 kHz, † for 10 kHz, ▲ for 100 kHz, □ for 1 MHz (a) x = 0.0 (b) x = 0.05 (c) x = 0.10 (d) x = 0.15.....	88
38. Change in dissipation factor of 0.95(0.90BNT-0.10PT)-0.05BaT as a function of sintering temperature at different frequencies ◆ for 1 kHz, † for 10 kHz, ▲ for 100 kHz, □ for 1 MHz (a) 1150 °C (b) 1175 °C (c) 1200 °C.....	89