

Thesis Title High Dielectric Constant Ceramics with Low Firing Temperature for Capacitors

Author Anocha Munkpakdee

Degree Doctor of Philosophy (Materials Science)

Thesis Advisory Committee

| | |
|--|-------------|
| Associate Professor Dr. Jerapong Tontrakoon | Chairperson |
| Professor Dr. Tawee Tunkasiri | Member |
| Associate Professor Dr. Gobwute Rujijanagul | Member |
| Assistant Professor Dr. Kingkeo Siriwitayakorn | Member |

ABSTRACT

The evolutions of phase, microstructure and dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$ solid solutions were investigated. Two different processes in mixed-oxide routes were carried out, those being direct mixing of all the oxides to form $x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-(1-x)BaTiO}_3$, where $0 \leq x \leq 0.07$ (called P1) and formation of BaTiO_3 (BT) and $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (BMN) performed prior to mixing the appropriate ratios of BT and BMN to form $x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-(1-x)BaTiO}_3$, (called P2). In both P1 and P2 processes, the coexistence of tetragonal and cubic phases was found for low additions ($0 \leq x \leq 0.04$) while for high additions ($x > 0.04$) the specimens showed the tetragonal-cubic phase transformation at room temperature. When $x = 0.07$, P1 sample transformed to rhombohedral phase at room temperature.

The lattice parameter, c/a , and grain size decreased with increasing x . The grain growth inhibition was significant at $x = 0.04$ due to the second phase acting as pinches at grain boundary. Point analysis, EPMA, indicated that the second phase of P1 sample was $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ whereas those of P2 sample were the coexistence of $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ and $\text{Ba}_4\text{MgTi}_{11}\text{O}_{27}$. The slightly excess TiO_2 in the system segregated at grain boundary promoted densification at $1350\text{ }^\circ\text{C}$. The impact of processing conditions on the ceramic dielectric properties were also investigated. The diffuse phase transition could occur in both P1 and P2 samples depending on the additive content ($x > 0.02$) and processing conditions. The maximum dielectric constant obtained for P1 specimens was 40,000 ($x = 0.02$, $T_c \sim 98\text{ }^\circ\text{C}$) and for P2 specimens was 13,300 ($x = 0.05$, $T_c \sim 18\text{ }^\circ\text{C}$). Overall, P1 ceramics exhibited higher dielectric constant, better diffuse phase transition and dielectric constant-temperature characteristic (possesses X7R characteristic for $x = 0.04$).

The effect of sintering aids, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ and PbO , on the phase formation, microstructure and dielectric properties of ceramics in the $(100-x)$ $[\text{0.02Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-0.98BaTiO}_3]\text{-}x\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ system, S1, and the $(100-x-y)$ $[\text{0.02Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-0.98BaTiO}_3]\text{-}x\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-}y\text{PbO}$ system, S2, obtained by P1 process has also been studied. Investigation of S1 ceramics revealed that the coexistence of tetragonal and cubic phases diminished with increasing amount of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ and became pseudocubic as rhombohedral phase at $x = 10$. Moreover, the secondary phase, identified as $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$, was found at grain boundary and for higher sintering temperatures there appeared to be another secondary phase, $\text{LiBa}_4\text{Bi}_3\text{O}_{11}$, segregated at intergranular region acting as an inhibitor of grain growth. The grain size was significantly decreased from $5.54\text{ }\mu\text{m}$ of pure

0.02Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.98BaTiO₃ to around 1.2 μm. The ε_r and T_c also decreased significantly compared to those of 0.02Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.98BaTiO₃ due to lattice distortion and phase transformation. Specimens with optimum amount of additives seemed to be those containing 3 wt% Bi₂O₃/Li₂CO₃ which depicted the reasonably high ε_r value of about 11,880 and low sintering temperature of 950 °C. Unfortunately, the tanδ value of these specimens were slightly high of (~ 8) due to lattice distortion and chemically defect species of Bi_{Ba}^{\bullet} , V_{Ba}'' , Li'_{Ba} and $V_O^{\bullet\bullet}$ which lead to leakage conductivity.

The densification of S2 ceramics was found to begin at ~ 850°C indicating that the sintering aids used could significantly reduce the sintering temperature of the ceramics. However, the density was slightly decreased from 5.8 g/cm³ of pure 0.02Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.98BaTiO₃ to 5.6 g/cm³. The 0.02Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.98BaTiO₃-2.63Bi₂O₃/Li₂CO₃-0.87PbO ceramic exhibited the tetragonal-cubic phase transformation and X-ray diffractometry confirmed the presence of secondary phases identified as LiBa₄Bi₃O₁₁, BaBi₄Ti₅O₁₈ and BaLi₄ in S2 ceramics. Inhibition of grain growth was observed and subsequently the average grain sizes of all specimens with various flux contents were not larger than 6 μm but the grain size distribution was quite homogeneous. In general, the ε_r values of the S2 ceramics were considerably decreased except for the 0.02Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.98BaTiO₃-2.63Bi₂O₃/Li₂CO₃-0.87PbO ceramic whose ε_r was relatively high (>16,500) and invaried over the temperature range around 100 °C to 225 °C.

| | | |
|--------------------------------|--|---------------|
| ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ | เซรามิกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงและมีอุณหภูมิในการเผาต่ำ สำหรับใช้ทำตัวเก็บประจุ | |
| ผู้เขียน | อ โนชา หมั่นภักดี | |
| ปริญญา | วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์) | |
| คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ | | |
| | รศ. ดร. จีระพงษ์ ตันตระกุล | ประธานกรรมการ |
| | ศ. ดร. ทวี ตันขศิริ | กรรมการ |
| | รศ. ดร. กอบวุฒิ รุจิณากุล | กรรมการ |
| | ผศ. ดร. กิ่งแก้ว ศิริวิทยาการ | กรรมการ |
| | บทคัดย่อ | |

การศึกษาพัฒนาการของเฟส โครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริก ของสารละลายของแข็ง $x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ โดยใช้ 2 กระบวนการเตรียมด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์ที่แตกต่างกัน ซึ่งสามารถทำได้โดยการให้ความร้อนโดยตรงกับผงออกไซด์ของสารตั้งต้นตามสัดส่วนที่คำนวณได้จากสมการ $x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ เมื่อ x มีค่าตั้งแต่ 0 – 0.07 (เรียกว่า วิธี P1) และจากการผสมของผง BaTiO_3 และ $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ที่ถูกเตรียมขึ้นมาก่อน ตามสัดส่วนที่ต้องการ เพื่อฟอร์มเป็น $x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{BaTiO}_3$ (เรียกว่า วิธี P2) โดยทั้งสองกระบวนการ P1 และ P2 ที่สารเจือปริมาณต่ำๆ จะปรากฏเฟสเตตระโกนอล และคิวบิก อยู่ร่วมกัน ($0 \leq x \leq 0.04$) ในขณะที่เมื่อทำการเติมสารเจือในปริมาณที่สูงขึ้น ($x > 0.04$) สารตัวอย่างจะปรากฏการเปลี่ยนเฟสจากเตตระโกนอลกลายเป็นเฟสคิวบิกที่อุณหภูมิห้อง ที่ปริมาณ $x = 0.07$ สารตัวอย่างที่เตรียมได้จาก วิธี P1 เกิดการเปลี่ยนเฟสเป็น รมอบิฮิรอลที่อุณหภูมิห้อง ค่าคงที่พารามิเตอร์ c/a และ ขนาดของเกรนมีค่าลดลง เมื่อ x มีค่าเพิ่มขึ้น การยับยั้ง

การโตของเกรน จะปรากฏเด่นชัด เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0.04 เนื่องจากเฟสของสิ่งปนเปื้อนประพุดิตัวเป็นเข็มหมุด ครึ่งอยู่ที่ขอบเกรน การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EPMA บ่งชี้ว่า สารตัวอย่างที่เตรียมได้จากวิธี P1 นั้นจะปรากฏเฟสปนเปื้อน $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ ในขณะที่สารตัวอย่างที่เตรียมได้จากวิธี P2 นั้นจะพบ $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ อยู่ร่วมกับ $Ba_4MgTi_{11}O_{27}$ ปริมาณเล็กน้อยของ TiO_2 ที่มากเกินไปในระบบจะเกิดการตกตะกอนอยู่ที่ขอบเกรนจะช่วยส่งเสริมกระบวนการแข็งตัวให้เกิดได้เร็วขึ้น ที่อุณหภูมิ 1350 °C การศึกษาถึงความสำคัญของเงื่อนไขในกระบวนการเตรียมซึ่งมีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของสารตัวอย่าง พบว่า มีการเปลี่ยนแปลงของเฟสโดยการแพร่ (diffuse phase transition : DPT) เกิดขึ้นกับสารตัวอย่างที่เตรียมจากทั้งวิธี P1 และ P2 ซึ่งจะขึ้นอยู่กับปริมาณของสารเจือ ($x > 0.02$) และเงื่อนไขของกระบวนการเตรียม ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงสุดที่ได้จากสารตัวอย่างที่เตรียมได้จากวิธี P1 มีค่าเท่ากับ 40,000 ($x = 0.02$, $T_C \sim 98$ °C) และสำหรับสารตัวอย่างที่เตรียมได้จากวิธี P2 มีค่าเท่ากับ 13,300 ($x = 0.05$, $T_C \sim 18$ °C) จากผลรวมทั้งหมดที่ได้คือ เซรามิกที่เตรียมได้จาก P1 จะแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงกว่า เกิดการเปลี่ยนแปลงของเฟสโดยการแพร่ (DPT) และ มีลักษณะของการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเทียบกับอุณหภูมิที่ต่ำกว่า (ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของ X7R ที่พบในสารตัวอย่างเมื่อ $x = 0.04$)

การศึกษาถึงอิทธิพลของสารช่วยลดอุณหภูมิซินเตอร์ Bi_2O_3/Li_2CO_3 และ PbO ในผงที่เตรียมได้จากวิธี P1 ที่มีต่อพฤติกรรมเกิดการเกิดเฟส โครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกในระบบ $(100-x) [0.02Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.98BaTiO_3]-xBi_2O_3/Li_2CO_3$ เรียกว่า S1 และในระบบ $(100-x-y) [0.02Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.98BaTiO_3]-xBi_2O_3/Li_2CO_3-yPbO$ เรียกว่า S2 จากการศึกษาของเซรามิก S1 พบว่าเกิดการอยู่ร่วมกันของเฟสเตตระโกนอลและเฟสคิวบิก โดยจะเกิดการเปลี่ยนเฟสดังกล่าวไปเป็นเฟสชุกคิวบิกในที่นี้คือเฟสรวมโบฮีตรอล เมื่อปริมาณสารช่วยซินเตอร์ Bi_2O_3/Li_2CO_3 มีปริมาณเพิ่มมากขึ้นมีค่าเท่ากับ 10 นอกจากนี้ ยังพบเฟสของสิ่งปนเปื้อน $Ba_2Bi_4Ti_5O_{18}$ ที่บริเวณขอบเกรน และ เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิซินเตอร์ให้สูงขึ้น จะปรากฏเฟสปนเปื้อนอีกตัวคือ $LiBa_4Bi_3O_{11}$ รวมอยู่ด้วยที่บริเวณขอบเกรน ที่จะทำหน้าที่เป็นตัวยับยั้งการเติบโตของเกรน ดังนั้นขนาดของเกรนจะมีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัดจาก 5.54 ไมครอน สำหรับเซรามิกตัวอย่างที่ไม่ทำการเติมสารช่วยซินเตอร์ ในที่นี้คือ $0.02Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.98BaTiO_3$ ลงไปเหลือประมาณ 1.2 ไมครอน สำหรับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และอุณหภูมิคูรีพบว่า จะมีค่าลดลงอย่างชัดเจน เมื่อเปรียบเทียบกับเซรามิก ตัวอย่าง $0.02Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.98BaTiO_3$ เหตุเนื่องมาจากเกิดการบิดเบี้ยวของผลึก และ การเปลี่ยนแปลงเฟส สารตัวอย่างที่ปริมาณสารช่วยซินเตอร์ที่เหมาะสมร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของ Bi_2O_3/Li_2CO_3 จะแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ที่สูงที่สุดมีค่าประมาณ 11,880 ที่อุณหภูมิซินเตอร์

950°C แต่ค่าตัวประกอบการสูญเสียในรูปความร้อน ($\tan\delta$) ที่ได้มีค่าค่อนข้างสูงประมาณ 8 ซึ่งอาจเกิดเนื่องมาจาก การที่ผลึกมีการบิดเบี้ยว และความบกพร่องทางเคมีที่เกิดขึ้นของ $Bi'_{Ba}, V''_{Ba}, Li'_{Ba}$ และ V_O'' ซึ่งอาจเป็นสาเหตุ ที่ทำให้เกิดการรั่วไหลของไฟฟ้าได้

การแข็งตัวของเซรามิก S2 เริ่มต้นขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 850 °C ซึ่งบ่งชี้ได้ว่าสารช่วยซินเตอร์นี้สามารถลดอุณหภูมิซินเตอร์ของเซรามิกลงได้ แต่อย่างไรก็ตามค่าความหนาแน่นที่ได้จะมีค่าลดลงจาก 5.8 g/cm³ ของเซรามิก 0.02Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.98BaTiO₃ ที่ไม่เติมสารช่วยซินเตอร์ ไปเป็น 5.6 g/cm³ เซรามิกตัวอย่าง 0.02Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.98BaTiO₃-2.63Bi₂O₃/Li₂CO₃-0.87PbO ยังแสดงการเปลี่ยนแปลงเฟสระหว่างเฟสเตตระโกนอล-คิวบิก ผลจาก XRD สามารถยืนยัน การปรากฏของเฟสปนเปื้อน คือ LiBa₄Bi₃O₁₁, BaBi₄Ti₅O₁₈ และ BaLi₄ ในสารตัวอย่าง S2 สังเกตพบการยับยั้งการเติบโตของเกรน โดยมีค่าเฉลี่ยของขนาดของเกรนจากสารตัวอย่างทั้งหมดให้มีขนาดต่ำกว่า 6 ไมครอนและมีการกระจายตัวของขนาดเกรนอย่างสม่ำเสมอ โดยทั่วๆ ไปแล้ว สำหรับค่าที่ได้อิเล็กทริกของเซรามิก S2 นั้นมีค่าลดลง ยกเว้นสำหรับเซรามิก 0.02Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.98BaTiO₃-2.63Bi₂O₃/Li₂CO₃-0.87PbO ซึ่งจะให้ค่าที่ค่อนข้างสูง (ประมาณ 16,500) และไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงค่า ที่ช่วงอุณหภูมิ 100 – 225 °C