

ผลของการแทนที่แคตไอออนที่ตำแหน่งไททานเนียมต่อสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารประกอบ  
บิสมีตโซเดียมแลนทานัมไททานต

นางศุภมาส ดำนวิทยากุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2549  
ISBN 974-14-2062-5  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF TITANIUM SITE CATION SUBSTITUTION ON PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF  
BISMUTH SODIUM LANTHANUM TITANATE SYSTEM

Mrs. Supamas Danwittayakul

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Ceramic Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2006

ISBN 974-14-2062-5

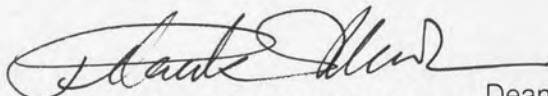
Copyright of Chulalongkorn University

**492203**

Thesis Title EFFECTS OF TITANIUM SITE CATION SUBSTITUTION ON  
PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF BISMUTH SODIUM  
LANTHANUM TITANATE SYSTEM  
By Mrs. Supamas Danwittayakul  
Field of Study Ceramic Technology  
Thesis Advisor Associate Professor Supatra Jinawath, Ph.D.  
Thesis Co-advisor Aree Thanaboonsombut, Ph.D.

---

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

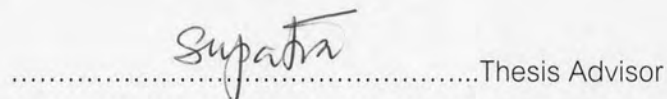


.....Dean of the Faculty of Science  
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE



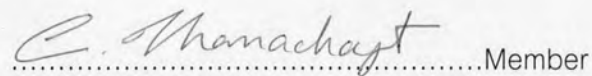
.....Chairman  
(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)



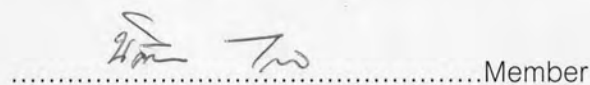
.....Thesis Advisor  
(Associate Professor Supatra Jinawath, Ph.D.)



.....Thesis Co-advisor  
(Aree Thanaboonsombut, Ph.D.)



.....Member  
(Chanchana Thanachayanont, Ph.D.)



.....Member  
(Nisanart Traiphol, Ph.D.)

ศุภมาส ด้านวิทยากล : ผลของการแทนที่แคตไอออนที่ตำแหน่งไททานเนียมต่อสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของสารประกอบบิสมัทโซเดียมแลนทานัมไททานेट. (EFFECTS OF TITANIUM SITE CATION SUBSTITUTION ON PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF BISMUTH SODIUM LANTHANUM TITANATE SYSTEM) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร.สุพัตรา จินาวัดน์ อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร.อารี ชนบุญสมบัติ 119 หน้า. ISBN 974-14-2062-5.

การพัฒนาบบบิสมัท โซเดียม แลนทานัม ไททานेट ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.485}\text{La}_{0.005}\text{TiO}_3$ ; BNLT) โดยการแทนที่แคตไอออนตำแหน่งไททานเนียมด้วย เซอร์โคเนียมไอออน ไนโอเบียมไอออน และเหล็กไอออนเพื่อปรับปรุงสมบัติด้านเพียโซอิเล็กทริก โดยเริ่มจากการเตรียมผงด้วยวิธีผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม ซึ่งงานที่ผ่านการเผาผนึกแล้วมีค่าความหนาแน่นสูงกว่าร้อยละ 95 ของความหนาแน่นเชิงทฤษฎี (เฉพาะระบบที่สารตัวเติมเป็นเซอร์โคเนียมไอออน และเหล็กไอออน) ค่าคงที่แลตทิซของระบบที่สารตัวเติมเป็นเซอร์โคเนียมไอออน และไนโอเบียมไอออนมีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณสารตัวเติมที่เพิ่มมากขึ้น ในทางกลับกันค่าคงที่แลตทิซลดลงเมื่อเหล็กไอออนมีปริมาณเพิ่มมากขึ้น จากการศึกษาพบว่าปริมาณของเหล็กไอออนในระบบส่งผลต่อขนาดของเกรนโดยเกรนมีขนาดใหญ่เพิ่มขึ้นจาก 1.01 ถึง 4.23 ไมครอน เมื่อมีปริมาณเหล็กออกไซด์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0 ถึง 2.5 โดยอะตอม นอกจากนี้เหล็กไอออนยังส่งผลให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนแปลงเฟสโครงสร้างเกิดที่อุณหภูมิต่ำลง ค่าโพลาริเซชันคงเหลือของระบบเซอร์โคเนียมไอออน และเหล็กไอออนมีแนวโน้มลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณของสารตัวเติมดังกล่าวลงไป พบว่าค่าโพลาริเซชันคงเหลือที่สูงที่สุดของการแทนที่เซอร์โคเนียม ไนโอเบียม และเหล็กในในระบบบิสมัท โซเดียม แลนทานัม ไททานेटมีค่าเป็น 1.9, 20 และ 7.9 ไมโครคูลอมบ์ต่อตารางเซนติเมตรตามลำดับ เซอร์โคเนียมไอออนที่เติมลงในระบบบิสมัท โซเดียม แลนทานัม ไททานेट ส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าเชิงปริมาตรมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมาก ทำให้มีปัญหากระหว่างกระบวนการโพลลิ่ง การปรับปรุงระบบบิสมัท โซเดียม แลนทานัม ไททานेट โดยการเติมเหล็กไอออนในปริมาณร้อยละ 1.0 โดยอะตอม ได้ค่าสัมประสิทธิ์ทางเพียโซอิเล็กทริกเป็น 155 พิคโคคูลอมบ์ต่อนิวตัน สัมประสิทธิ์คู่ควมเชิงกลไฟฟ้าในแนวระนาบ ( $k_p$ ) เป็นร้อยละ 16.6 และสัมประสิทธิ์คู่ควมเชิงกลไฟฟ้าในแนวความหนา ( $k_c$ ) เป็น 46 ตามลำดับ

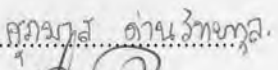
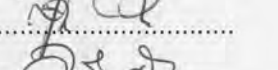
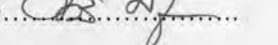
ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์..... ลายมือชื่อนิสิต.....ศุภมาส ด้านวิทยากล.....  
 สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเซรามิก..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....  
 ปีการศึกษา...2549..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

# # 4672545223 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD: LEAD FREE / PIEZOELECTRIC CERAMICS /  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  / B-SITE / PEROVSKITE

SUPAMAS DANWITTAYAKUL : EFFECTS OF TITANIUM SITE CATION SUBSTITUTION ON PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF BISMUTH SODIUM LANTHANUM TITANATE SYSTEM. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUPATRA JINAWATH, Ph.D., THESIS COADVISOR : AREE THANABOONSOMBUT, Ph.D., 119 pp. ISBN 974-14-2062-5.

The  $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.485}\text{La}_{0.005}\text{TiO}_3$  (BNLT) compositions were modified by substituting with cations such as  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions at Ti-sites to improve piezoelectric properties. The conventionally mixed oxide method was utilized for powder preparation. The measured densities of sintered pellets (for Zr-BNLT and Fe-BNLT) were higher than 95% of theoretical densities. The lattice constants of Zr-BNLT and Nb-BNLT pellets increased with an increase in the amount of substituents. On the contrary, with an increase in the Fe content in the BNLT system, the lattice constant of Fe-BNLT pellet decreased. It was found that the higher Fe content (2.5 at%) in the BNLT system caused large grain size (up to 4.23 micron). Moreover an increase in the Fe content favored low phase transition temperature detected by DSC technique. The remanent polarizations of Zr-BNLT and Fe-BNLT pellets decreased with an increase in the amount of substituents. The remanent polarization of Zr-BNLT, Nb-BNLT and Fe-BNLT were 1.9, 20 and  $7.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , respectively. Due to high electrical conductivity of the Zr-modified BNLT system, the optimum poling condition could not be achieved. The modified-BNLT with an addition of 1.0 at% Fe provided a piezoelectric coefficient ( $d_{33}$ ) of 155 pC/N and the planar ( $k_p$ ) and thickness ( $k_t$ ) electromechanical coupling factor of 16.6% and 46%, respectively.

Department.....Materials Science.....Student's Signature.....  
 Field of Study.....Ceramic Technology.....Advisor's Signature.....  
 Academic Year ...2006.....Co-advisor's Signature.....



## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to sincerely express gratitude to my advisor, Dr. Aree Thanaboonsombut, for her guidance, suggestion, and support throughout the course of this thesis work. Her experience and previous work played a very important role in my thesis. I would also like to thank my advisor, Assoc. Prof. Dr. Supatra Jinawath for her guidance, suggestion and all of knowledge that led the research to success. And I would also like to express my gratitude to my committee members, Dr. Chanchana Thanachayanont and Dr. Nisanart Tripol, for their helpful discussion and constructive evaluation of this thesis.

I would like to express my gratitude to National Metal and Materials Technology Center (MTEC) for the research grant, which is a part of the in-house project grant No. MT-B-47-CER-07-160-I. And I would also like to thank MTEC technical staffs for their technical assistance.

A big thank to Khun Narueporn Vaneesorn for teaching and helping me to carry out in this research, and being a great friend and sister. I really appreciate the support that she given me.

Finally, I would like to thank to my family. Mom and Dad, words cannot express the gratitude that I feel for both of them. Thank you for their understanding and supporting. Thanks to my brother and sisters for cheering me up, and to my husband and daughter for encouraging me and being patient listening to any frustrating complains.

# CONTENTS

	Pages
ABSTRACTS (THAI).....	iv
ABSTRACTS (ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xii
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
CHAPTER II LITERATURE REVIEW.....	3
2.1 Dielectric Behavior of Electronic Ceramics.....	3
2.2 Piezoelectricity.....	8
2.3 Ferroelectricity.....	12
2.3.1 Curie Temperature and Phase Transition.....	12
2.3.2 Poling of Piezoelectric Ceramics.....	13
2.3.3 The Hysteresis Loop of a Ferroelectric.....	15
2.4 Other Piezoelectric Properties.....	16
2.4.1 Dielectric Constant ( $\epsilon$ ).....	16
2.4.2 Dielectric Dissipation Factor.....	16
2.4.3 Electromechanical Coupling Factor.....	16
2.4.4 Frequency Constant.....	17
2.5 Applications of Piezoelectric Ceramics.....	17
2.6 Bismuth Sodium Titanate ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ).....	19
2.7 Dopant Effects in Bismuth Sodium Titanate.....	23
2.7.1 Barium Doping in Bismuth Sodium Titanate.....	23
2.7.2 Strontium Doping in Bismuth Sodium Titanate.....	25
2.7.3 Lead Doping in Bismuth Sodium Titanate.....	26
2.7.4 Lanthanum Doping in Bismuth Sodium Titanate.....	26
CHAPTER III EXPERIMENTAL PROCEDURES.....	28
3.1 Chemical Substances and Apparatus.....	28

	pages
3.2 Bismuth Sodium Titanate Ceramic Preparations and Processing.....	31
3.2.1 Chemical Compositions.....	31
3.2.2 The BNT-based Composition Preparation.....	32
3.3 Measurements of Physical Properties.....	33
3.3.1 Particle Size Analysis.....	33
3.3.2 Thermal Analysis.....	35
3.3.3 X-ray Diffraction Analysis.....	36
3.3.4 Measurements of Other Physical Properties.....	37
A. Density Measurements.....	37
B. Volume Shrinkage Measurements.....	39
3.4 Measurements of Dielectric, Electrical and Piezoelectric properties....	39
3.4.1 Dielectric Properties Measurements.....	39
3.4.2 Volume Resistivity Measurements.....	40
3.4.3 Piezoelectric Properties Measurements.....	40
3.4.4 Other Piezoelectric Properties Measurements.....	41
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....	43
4.1 Particle Size Distribution.....	43
4.2 Thermal Analysis of starting materials .....	52
4.3 Phase Development by X-ray Diffraction Analysis.....	54
4.4 Physical Properties.....	63
4.4.1 Volume Shrinkage.....	63
4.4.2 Theoretical density .....	65
4.5 The Phase Transition by Differential Scanning Colorimeter.....	67
4.6 Microstructure Investigation.....	69
4.7 Polarization Measurements.....	75
4.9 Dielectric Properties.....	81
4.10 Volume Resistivity.....	89
4.11 Piezoelectric Properties.....	90
4.12. Summary.....	93



	pages
CHAPTER V CONCLUSIONS.....	95
CHAPTER VI FUTURE WORKS.....	97
REFERENCES.....	98
APPENDICES.....	103
APPENDIX The Phase Transition Results by Differential Scanning Colorimeter .....	104
BIOGRAPHY.....	119

## LIST OF TABLES

Table	Pages
2.1 The lattice Parameter of Three Phase Transitions in BNT.....	22
3.1 The sources of raw materials used for the powder preparation.....	28
3.2 The apparatus and instruments used for this research.....	29
3.3 Chemical formulas of all compositions used in powder preparation .....	31
3.4 Chemical compositions of Zr substitution used in powder preparation.....	31
3.5 Chemical compositions of Nb substitution used in powder preparation .....	32
3.6 Chemical compositions of Fe substitution used in powder preparation .....	32
3.7 Condition of X-ray diffraction analysis .....	36
4.1 The particle size distribution of all starting materials.....	44
4.2 The particle size distribution of milled Zr-modified BNLT mixed-oxide powders .....	46
4.3 The particle size distribution of milled Nb-modified BNLT mixed-oxide powders.....	47
4.4 The particle size distribution of milled Fe-modified BNLT mixed-oxide powders.....	48
4.5 The particle size distribution of milled-calcined Zr-modified BNLT powders.....	49
4.6 The particle size distribution of milled-calcined Nb-modified BNLT powders.....	50
4.7 The particle size distribution of milled-calcined Fe-modified BNLT Powders.....	51
4.8 Lattice parameters of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.485}\text{La}_{0.005}\text{Zr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ .....	62
4.9 Lattice parameters of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.485}\text{La}_{0.005}\text{Nb}_x\text{Ti}_{(1-(5/4)x)}\text{O}_3$ .....	62
4.10 Lattice parameters of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.485}\text{La}_{0.005}\text{Fe}_x\text{Ti}_{(1-(3/4)x)}\text{O}_3$ .....	62
4.11 %Theoretical density of green samples of modified BNLT.....	65
4.12 %%Theoretical density of sintered samples of modified BNLT.....	66
4.13 Phase transitions of the modified BNLTs.....	68
4.14 The average grain size of the BNLT and modified BNLTs.....	73

Table	Pages
4.15 The results of Polarization Measurement.....	80
4.16 The dielectric permittivities and dissipation factors of unpoled-modified BNLT samples.....	84
4.17 The dielectric permittivities and dissipation factors of poled-modified BNLT samples.....	85
4.18 The volume resistivity of modified BNLTs.....	91
4.19 The piezoelectric properties of Nb-BNLTs and Fe-BNLTs.....	92
4.20 Dielectric, Electrical and Piezoelectric properties of modified BNLT.....	94

## LIST OF FIGURES

Figure	Pages
2.1	The four mechanisms of polarization. (a) Electronic, (b) Ionic, (c) Dipolar and (d) Space charge.....4
2.2	Elementary prism of polarized material.....6
2.3	The role of the dielectric in capacitor.....6
2.4	Piezoelectric effects; (a) the direct and (b) the converse effects.....10
2.5	Interrelationship of piezoelectric and subgroups on the basis of internal crystal symmetry.....11
2.6	Paraelectric-ferroelectric phase transition in BaTiO <sub>3</sub> occurring at 120°C (T <sub>c</sub> )....14
2.7	Polarizing (poling) a piezoelectric ceramic.....14
2.8	Hysteresis curve for polarization.....15
2.9	Representation of an ABO <sub>3</sub> perovskite; (a) shown as cubic, (b) shown as cubic network of BNT.....21
2.10	Phase diagram for BNT with increasing mol % BT.....23
2.11	Phase relationship of BNT, BT and BKT near the MPB.....25
2.12	Phase diagram of BNT with increasing strontium doping.....25
3.1	A schematic flowchart of the conventional mixed oxide method.....30
3.2	A schematic flowchart of characterization and measurement methods.....34
4.1	The TG and DTG curves of sodium bicarbonate (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ).....53
4.2	The TG and DTG curves of lanthanum oxide (La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....53
4.3	X-ray diffraction patterns of Bi <sub>0.5</sub> Na <sub>0.485</sub> La <sub>0.005</sub> Zr <sub>0.005</sub> Ti <sub>0.995</sub> O <sub>3</sub> at three calcination temperatures.....56
4.4	X-ray diffraction patterns of Bi <sub>0.5</sub> Na <sub>0.485</sub> La <sub>0.005</sub> Nb <sub>0.005</sub> Ti <sub>0.994</sub> O <sub>3</sub> at three calcination temperatures.....56
4.5	X-ray diffraction patterns of Bi <sub>0.5</sub> Na <sub>0.485</sub> La <sub>0.005</sub> Fe <sub>0.005</sub> Ti <sub>0.996</sub> O <sub>3</sub> at three calcination temperatures.....57
4.6	X-ray diffraction patterns of Bi <sub>0.5</sub> Na <sub>0.485</sub> La <sub>0.005</sub> Zr <sub>0.005</sub> Ti <sub>0.995</sub> O <sub>3</sub> after sintering at various sintering temperature; A = 1050, B = 1100 and C = 1150 °C.....58

Figure	pages
4.7 X-ray diffraction patterns of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.485}\text{La}_{0.005}\text{Nb}_{0.005}\text{Ti}_{0.994}\text{O}_3$ after sintering at various sintering temperature; A = 1050, B = 1100 and C = 1150 °C.....	59
4.8 X-ray diffraction patterns of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.485}\text{La}_{0.005}\text{Fe}_{0.005}\text{Ti}_{0.996}\text{O}_3$ after sintering at at various sintering temperature; A = 1050, B = 1100 and C = 1150 °C.....	60
4.9 The lattice parameter of Zr-modified BNLT of rhombohedral structure.....	61
4.10 The lattice parameter of Nb-modified BNLT of rhombohedral structure.....	61
4.11 The lattice parameter of Fe-modified BNLT of rhombohedral structure.....	61
4.12 The volume shrinkage of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.485}\text{La}_{0.005}\text{Zr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ at 3 sintering temperatures; A = 1050°C, B = 1100 °C and C = 1150°C.....	63
4.13 The volume shrinkage of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.485}\text{La}_{0.005}\text{Nb}_x\text{Ti}_{(1-(3/4)x)}\text{O}_3$ at 3 sintering temperatures; A = 1050°C, B = 1100 °C and C = 1150°C.....	64
4.14 The volume shrinkage of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.485}\text{La}_{0.005}\text{Fe}_x\text{Ti}_{(1-(3/4)x)}\text{O}_3$ at 3 sintering temperatures; A = 1050°C, B = 1100 °C and C = 1150°C.....	64
4.15 Microstructure (x15000) of the modified BNLT with Zr additives sintered at 1100 °C for 2 hrs: (a) 0 at%, (b) 0.5 at%, (c) 1.0 at%, (d) 1.5 at%, (e) 2.0 at%, and (f) 2.5 at%.....	70
4.16 Microstructure (x35000) of the modified BNLT with Nb additives sintered at 1050 °C for 2 hrs compare with pure BNLT (x15000) sintered at 1100 °C for 2 hrs: (a) 0 at%, (b) 0.5 at%, (c) 1.0 at%, (d) 1.5 at%, (e) 2.0 at%, and (f) 2.5 at%.....	71
4.17 Microstructure (x5000) of the modified BNLT with Fe additives sintered at 1100 °C for 2 hrs: (a) 0 at%, (b) 0.5 at%, (c) 1.0 at%, (d) 1.5 at%, (e) 2.0 at%, and (f) 2.5 at%.....	72
4.18 The plots between average grain size and substituent concentrations.....	74
4.19 P-E loops of modified BNLT at 25, 55, 90 and 120 °C; (a) 0.5 at% Zr in BNLT, (b) 1.0 at% Nb in BNLT and (c) 0.5 at% Fe in BNLT.....	76
4.20 P-E loop of Zr-BNLT at 25 °C; (a) 0.5 at%, (b) 1.0 at%, (c) 1.5 at%, (d) 2.0 at% and (e) 2.5 at%.....	77



Figure	pages
4.21 P-E loop of Nb-BNLT at 25 °C; (a) 0.5 at%, (b) 1.0 at%, (c) 1.5 at%, (d) 2.0 at% and (e) 2.5 at%.....	78
4.22 P-E loop of Fe-BNLT at 25 °C; (a) 0.5 at%, (b) 1.0 at%, (c) 1.5 at%, (d) 2.0 at% and (e) 2.5 at%.....	79
4.23 Two kinds of distortion from the ideal perovskite structure: (a) packing distortion and (b) off-center distortion.....	83
4.24 The plots of dielectric permittivities and dissipation factors versus Zr concentration.....	86
4.25 The plots of dielectric permittivities and dissipation factors versus Nb concentration; (a) Dielectric permittivity, (b) Loss tangent.....	87
4.26 The plots of dielectric permittivities and dissipation factors versus Fe concentration; (a) Dielectric permittivity, (b) Loss tangent.....	88