

Mikrostruktura i električna karakterizacija BaTiO₃ keramike dopirane Nb₂O₅ i CaZrO₃

Vesna Paunović

Katedra za mikroelektroniku
Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet
Niš, Srbija
vesna.paunovic@elfak.ni.ac.rs
<https://orcid.org/0000-0002-6615-4673>

Zoran Prijic

Katedra za mikroelektroniku
Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet
Niš, Srbija
zoran.prijic@elfak.ni.ac.rs
<https://orcid.org/0000-0002-0443-7475>

Miloš Đorđević

Katedra za mikroelektroniku
Univerzitet u Nišu, Elektronski fakultet
Niš, Srbija
milos.djordjevic@elfak.ni.ac.rs
<https://orcid.org/0009-0009-1437-2706>

Apstrakt—Ovo istraživanje se bavi proučavanjem uticaja Nb₂O₅ i CaZrO₃ na mikrostruktura i dielektrična svojstva dopirane BaTiO₃ keramike. Uzorci su pripremljeni od visoko komercijalnih prahova BaTiO₃, Nb₂O₅ i CaZrO₃ pri čemu je koncentracija aditiva bila od 0.5 do 1.5 wt%. Za uzorke dopirane Nb₂O₅ karakteristična je sitnozrna struktura i velika poroznost. Procenjena veličina zrna kretala se u opsegu od 1 do 3 μm. SEM mikrofotografije keramike dopirane CaZrO₃ pokazuju uzorke sa malim procentom poroznosti i prosečnom veličinom zrna oko 5 μm. Električne karakteristike ispitivanih uzoraka merene su u frekventnom opsegu od 1 do 20 kHz i temperaturnom opsegu od 20 do 180°C. Najvišu vrednost dielektrične konstante izmerena je kod uzoraka dopiranih sa 0.5 wt% aditiva, dok je najveća promena karakteristična za 0.5wt% CaZrO₃/BaTiO₃ dopirane uzorke. Za Kirijevu temperaturu svih uzoraka karakteristično je da je pomerena ka nižim vrednostima u odnosu na nedopiranu keramiku. Tok promene dielektrične konstante sa frekvencijom je isti za sve uzorke. Ona u svim uzorcima, ima nešto veću vrednost na niskoj frekvenciji i postaje skoro konstantna na frekvencijama većim od 5 kHz. Tangens ugla gubitaka kreće su u opsegu od 0.025 za uzorke dopirane Nb₂O₅ do 0.045 za uzorke dopirane CaZrO₃ i postiže konstantnu vrednost za frekvencije veće od 10 kHz.

Ključne reči — BaTiO₃, mikrostruktura, dielektrična konstanta, dielektrični gubici.

I. UVOD

Struktura materijala na bazi barijum-titanata može se kontrolisati korišćenjem različitih tehnoloških parametara (temperatura i vreme sinterovanja) kao i različitih aditiva u cilju dobijanja naprednih elektrofizičkih svojstava. Optimizacija dielektričnih svojstava BaTiO₃ zahteva dobijanje keramike visoke gustine, mikrostrukture sa homogenom raspodelom aditiva i veličinom zrna manjom od 1 μm. Utvrđeno je da su aditivi, odnosno dopiranje, efikasan način da se postigne kontrola mikrostrukture [1]-[3]. Fino zrnasta mikrostruktura BaTiO₃ može uticati na poboljšanje svojstva keramike i njenu primenu u različitim elektronskim uređajima. Sprovedena su brojna istraživanja kako bi se okarakterisala struktura defekta i ponašanje BaTiO₃ keramike tokom sinterovanja [4]-[7]. Temperaturno stabilni dielektrici na bazi BaTiO₃ sa visokom dielektričnom konstantom se široko koriste kao višeslojni kondenzatori. Stabilnost može biti rezultat supstitucije jona Ba²⁺ ili Ti⁴⁺ u kristalnoj rešetki, sitnozrne mikrostrukture ili prisustva jezgro-omotač strukture u pojedinim zrnima. Ovakva mikrostruktura se može dobiti dodatkom aditiva kao što su Nb, Zr, Ca i drugih [8]-[10].

Dopiranje BaTiO₃ malim koncentracijama Nb dovodi do pojave mehanizama kompenzacije naelektrisanja pomoću pokretljivosti elektrona, čime nastaje redukcija u valentnosti titana (Ti⁴⁺ u Ti³⁺). Sa porastom koncentracije niobijuma dominantan postaje mehanizam kompenzacije naelektrisanja pomoću jonskih defekata [11], [12]. Pored ovih ravnotežnih mehanizama, može se očekivati i segregacija Ti-bogate faze sa ugrađenim niobijumom u BaTiO₃ keramici.

Dopiranje BaTiO₃ keramike atomima Ca ili Zr formira se čvrsti rastvor čija je opšta formula Ba_xCa_{1-x}Ti_yZr_{1-y}O₃. Ovakvo dopiranje omogućava uniformnost mikrostrukture, sprečava abnormalni rast zrna i povećava temperaturnu oblast u kojoj je stabilna tetragonalna faza. Takođe dodavanje ZrO₂ oksida može uticati i na pomeranje Kirijeve temperature ka nižim vrednostima kao i dovesti do širenja dielektričnog pika u okolini Kirijeve temperature.

U ovom radu ispitivan je uticaj Nb₂O₅ i CaZrO₃ kao aditiva na razvoj mikrostrukture i dielektrična svojstva BaTiO₃ keramike. Svrha rada bila je se utvrdi korelacija između datih uslova konsolidacije i mikrostrukture na dobijena dielektrična svojstva. Električne karakteristike uzoraka merene su u temperaturnom intervalu od 20°C do 180°C a frekventne karakteristike u opsegu od 1kHz do 20 kHz

II. EKSPERIMENTALNI DEO

Uzorci korišćeni za analizu su pripremljeni od visoko komercijalnih "Murata" BaTiO₃ i Nb₂O₅ i CaZrO₃ prahova. Upotrebljena su tri različita težinska procenta aditiva Nb₂O₅ i CaZrO₃ (0.5, 1.0 i 1.5 wt %) da bi se ispitalo njihov uticaj na mikrostrukturu kao i na električna svojstva. Uzorci su dobijeni konvencionalnom metodom sinterovanja u čvrstoj fazi. Presovanje dobijenih prahova je vršeno na presi tipa JAPAN-KYOTO MURATA MFG-TYPE-FMC-1-KUKUSU pod pritiskom od 100Mpa. Uzorci su sinterovani u tunelskoj peći tipa CT-10 MURATA na temperaturi od 1300°C u trajanju od 3 sata.

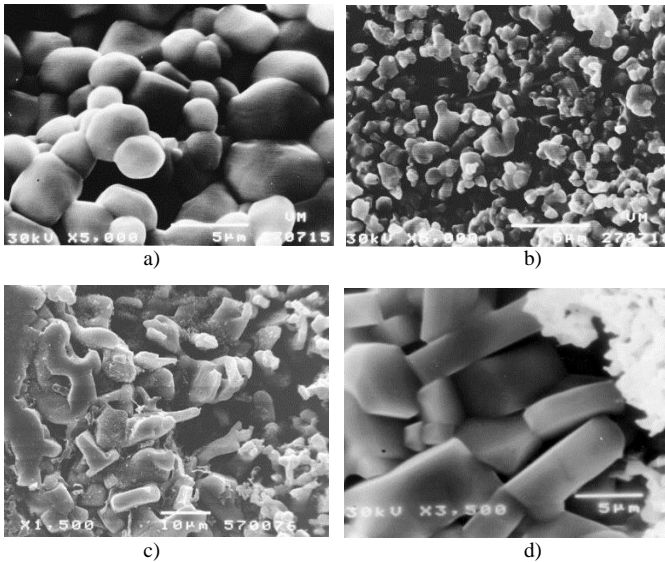
Mikrostrukturne karakterizacije različitih uzoraka izvršene su skenirajućim elektronskim mikroskopom tipa JEOL-JSM-T20 sa rezolucijom od 4.5 nm. EDS analize je urađena na EDS-sistemu QX2000S (Oxford Instruments, UK). Raspodela veličine zrna i poroznost dobijeni su korišćenjem LEICA Q500MC Image Processing and Analysis System. Tangens gubitka i kapacitivnost mereni su pomoću HP 4276A LCZ metra u frekvencijskom opsegu od 1 do 20 kHz. Promena dielektrične

konstante sa temperaturom je merena u temperaturnom opsegu od 20°C do 180°C.

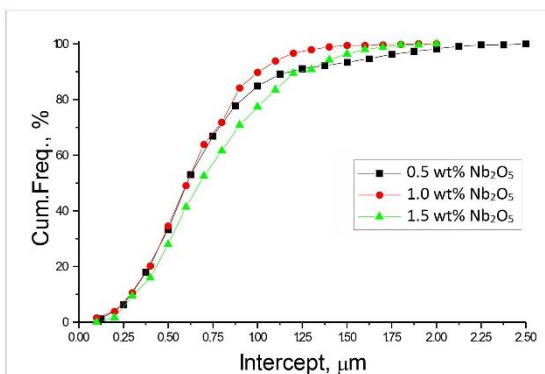
III. REZULTATI I DISKUSIJA

A. Mikrostrukturalna karakterizacija

Mikrostrukturne karakteristike Nb₂O₅ dopirane BaTiO₃ keramike prikazane su na slici 1. Kao što se može videti, prikazane mikrostrukture pokazuju da je za uzorke dopirane Nb₂O₅ karakteristična povećana poroznosti. Ovaj podatak potvrđuje i činjenica da je gustina sinterovanja niža od teorijske gustine i za date uslove sinterovanja iznosila je 86-91%TG. Veličina zrna kretala se u opsegu od 1 do 3 μm. Zrna su pretežno ovalnog i poliedarskog oblika sa zaobljenim ivicama. Sa prikazanih mikrofotografija vidi se da porast koncentracije Nb ne utiče na porast veličine zrna. Na mikrofotografijama uzoraka sa većim sadržajem Nb₂O₅ primećuju se oblasti gde je koncentracija Nb prilično povećana. To ukazuje na činjenicu da Nb⁵⁺ nije u potpunosti ugrađen na mesto Ti⁴⁺ jona u kristalnu rešetku BaTiO₃, već formira odvojene regione. Zapravo, u matrici sitnozrnaste mikrostrukture sa zrnima između 1 i 3 μm primećene su oblasti sa izduženom igličastom strukturom veličine veće od 5 μm.



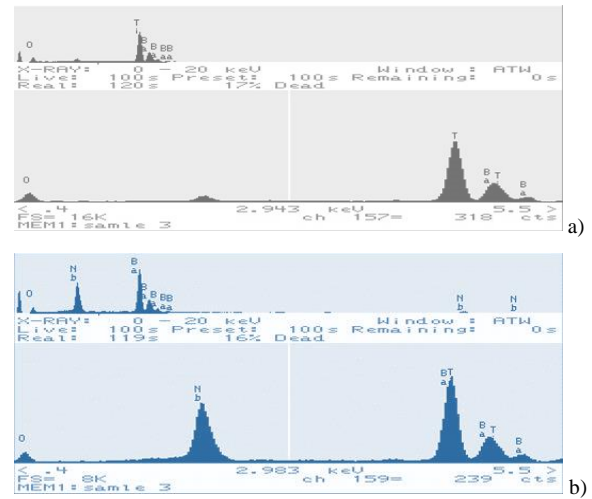
Sl. 1 SEM mikrofotografije Nb/BaTiO₃ a) 0.5wt% Nb, b) 1.5wt% Nb, c) i d) 1.5wt% Nb oblasti bogate Nb sa igličastom strukturom.



Sl. 2 Kumulativna frekvencijska kriva raspodele zrna u Nb-BaTiO₃ keramici.

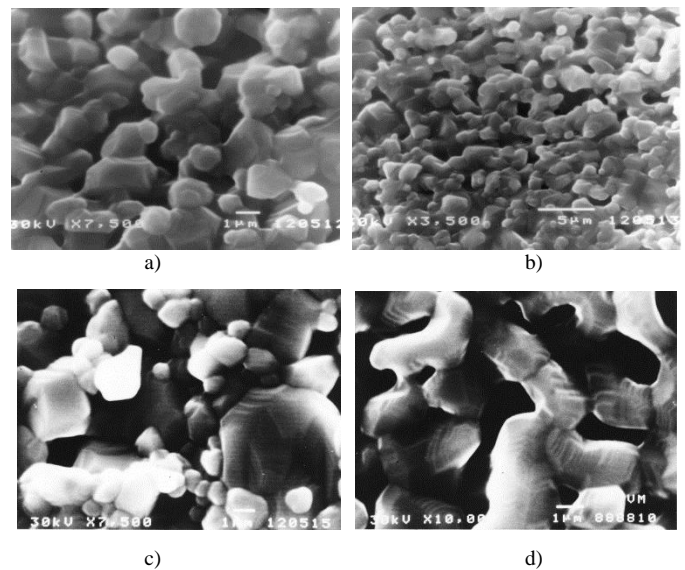
Na Sl. 2 prikazane su kumulativne krive raspodele zrna za BaTiO₃ keramiku sa dodatkom Nb₂O₅. Sa slike se može uočiti prisustvo klase zrna do ~2.5 μm i da porast koncentracije aditiva od 0.5 do 1.5 tež.% ne utiče na pojavu klasa sa većom veličinom zrna.

Tvrđnju o neravnomernoj inkorporaciji Nb u kristalnu rešetku i pojavi oblasti bogatih Nb potvrđuju i EDS spektri uzoraka BaTiO₃ keramike dopiranih sa 0.5 i 1.5 wt % Nb₂O₅, prikazani na sl. 3. Detektuju se pikovi Ba, Ti, O i Nb. Pošto je energija elektronskog zraka bila 30 KeV, detektuju se K linije Ti i L linije Ba. EDS spektri uzoraka sa 1.5 wt% Nb pokazuju postojanje regiona sa povećanim sadržajem Nb (Sl.2.b)



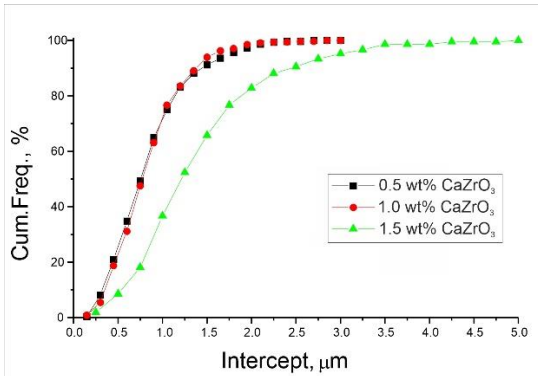
Sl. 3 EDS spektri a) 0.5wt% Nb-BaTiO₃ b) 1.5wt% Nb-BaTiO₃.

Za razliku od uzoraka BaTiO₃ keramike koji su dopirani Nb₂O₅ kod uzoraka dopiranih CaZrO₃ primećen je mali procenat poroznosti, odnosno velika gustina uzoraka koja se kretala od 93-96%TG. Prosečna veličina zrna za ove uzorke bila je oko 3 μm. Takođe primećen je rast veličine zrna sa porastom koncentracije CaZrO₃, od 1.5 μm za 0.5 wt% do 5 μm za 1.5 wt% aditiva (Sl. 4).



Sl. 4 SEM mikrofotografije CaZr/BaTiO₃ a) 0.5wt%, b) 1.5wt%, c) i d) 1.5wt% oblasti sa spiralnim rastom

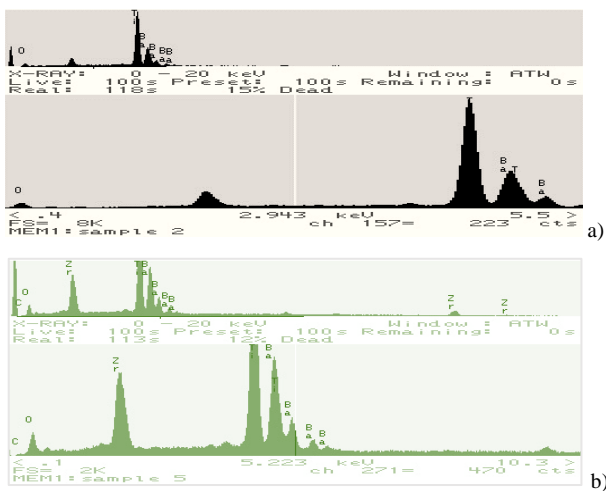
Primećuje se spiralni rast zrna. Morfologija zrna je dvojaka: u strukturi se primećuju poligonala zrna, kao i ovalna zrna koja se „zalepe zajedno“ (slična očvrstloj tečnoj fazi) koja čine veoma nepravilne konfiguracije. Sa povećanjem koncentracije CaZrO_3 povećava se i veličina zrna što potvrđuje tvrdnju da je Zr ugrađen u kristalnu rešetku BaTiO_3 i da ovaj mehanizam utiče na rast zrna.



Sl. 5 Kumulativna frekvijska kriva raspodele zrna u CaZrO_3 - BaTiO_3 keramici

Ovakva raspodela veličine zrna u CaZrO_3 dopiranoj keramici (između $1 \mu\text{m}$ i $5 \mu\text{m}$) može se videti i na sl.5.

Odgovarajući EDS spektri uzoraka BaTiO_3 keramike sa CaZrO_3 (0.5 i 1,5 wt. %) su prikazani na Sl. 6. Za poligonala zrna, EDS spektri nisu pokazali prisustvo Zr, dok je veća količina Zr je detektovan za nepravilna zrna. Ovo potvrđuje činjenicu da dodatak CaZrO_3 omogućava bolji kontakt između zrna što dovodi do bolje konsolidacije keramike tokom sinterovanja. Čini se da je CaZrO_3 aditiv koji omogućava sinterovanje tečnom fazom. Takođe, moguće je da je određena količina aditiva ugrađena u kristalnu rešetku unutar zrna, ili na granici zrna, čineći strukture slične strukturama jezgro-omotač. Stoga se može očekivati da je jezgro BaTiO_3 okruženo Zr-modifikovanim BaTiO_3 kao omotačem.



Sl. 6 EDS spektri a) 0.5wt% CaZr - BaTiO_3 , b) 1.5wt% CaZr - BaTiO_3

B. Električna karakterizacija

Uticaj aditiva i mikrostrukture na dielektričnu konstantu i tanges ugla gubitaka dopirane BaTiO_3 keramike pratili smo preko promene frekventnih karakteristika datih sistema. Promena dielektričnih svojstava je praćena merenjem

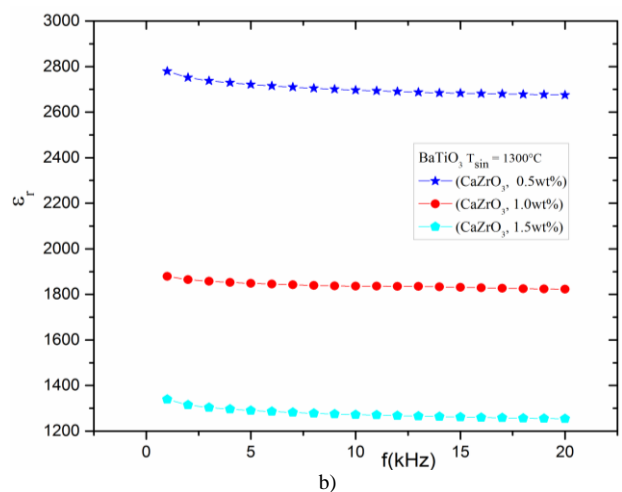
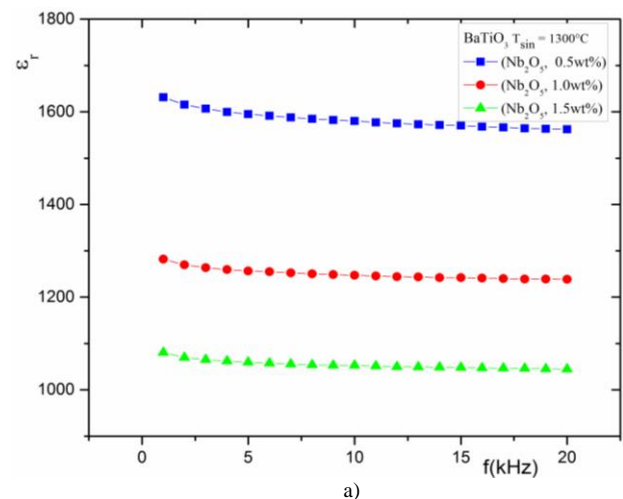
kapacitivnosti, odnosno dielektrične konstante i dielektričnih gubitaka u opsegu frekvencija od 1 kHz do 20 kHz . Takođe, na osnovu promene dielektrične konstante sa temperaturom praćen je uticaj aditiva na dielektričnu konstantu i Kirijevu temperaturu dopirane BaTiO_3 keramike.

Zavisnost dielektrične konstante od frekvencije za Nb_2O_5 i CaZrCO_3 dopiranu BaTiO_3 keramiku data je na sl. 7.

Prema dobijenim rezultatima, dielektrična konstanta (ϵ_r) u svim uzorcima, ima nešto veću vrednost na niskoj frekvenciji i postaje skoro konstantna na frekvencijama većim od 5 kHz . Takođe više vrednosti izmerene su za keramiku dopiranu manjom koncentracijom aditiva za obe grupe uzoraka.

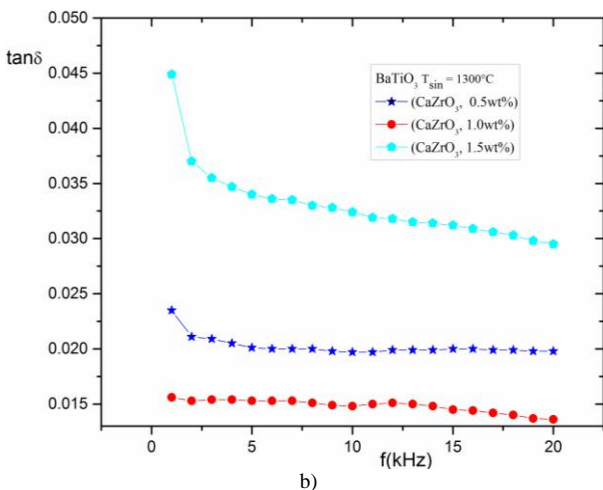
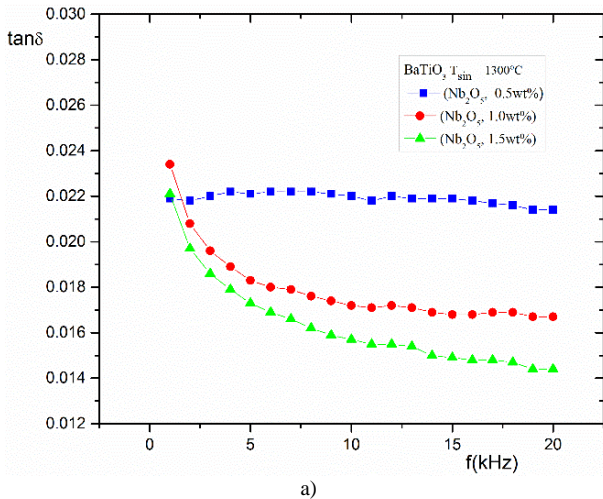
Najvišu vrednost dielektrične konstante ($\epsilon_r = 1670$ i $\epsilon_r = 2850$) na sobnoj temperaturi i 1 kHz imaju 0.5 wt\% Nb i CaZr dopirani BaTiO_3 uzorci respektivno. Najniže vrednosti ($\epsilon_r = 1100$ za Nb_2O_5 dopirane i 1350 za CaZrO_3 dopirane uzorke) izmerene su kod uzoraka dopiranih sa 1.5 wt\% aditiva.

Ovakve vrednosti dielektrične konstante direktna su posledica dobijene mikrostrukture. Naime nešto niže vrednosti dielektrične konstante kod uzoraka dopiranih Nb_2O_5 u odnosu na CaZrO_3 mogu se pripisati povećanju nehomogenosti mikrostrukture, manjoj gustini, slabijoj ugradnji Nb u kristalnu rešetku BaTiO_3 i samim tim postojanju oblasti bogatih Nb.



Sl. 7 Dielektrična konstanta u funkciji frekvencije za a) Nb_2O_5 i b) CaZrO_3 dopiranu BaTiO_3 keramiku.

Vrednosti $\tan\delta$ za obe grupe ispitivanih uzoraka date su na Sl.8. Kao što se može videti niske vrednosti dielektričnih gubitaka (1-4%) karakteristične su za sve ispitivane uzorke. Najviše vrednosti $\tan\delta$ u ispitivanom opsegu frekvencija kao i najveću promenu ugla gubitaka pokazuje 1.5 wt% CaZrO_3 dopirani BaTiO_3 uzorak. Za ispitivane uzorke $\tan\delta$ se kreće u opsegu od 0.045 do 0.015 za uzorke dopirane CaZrO_3 , i od 0.024 do 0.014 za uzorke dopirane Nb_2O_5 . Za frekvencije iznad 10 kHz, tangens ugla gubitaka se ne menja sa frekvencijom i zadržava konstantnu vrednost.

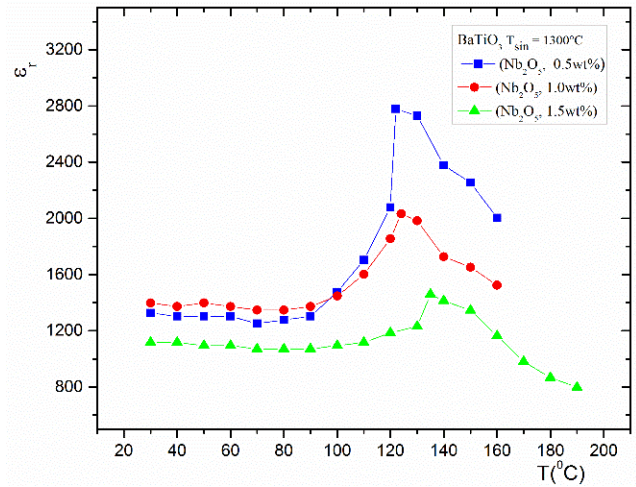


Sl. 8 Dielektrični gubici u funkciji frekvencije za Nb_2O_5 i CaZrO_3 dopiranu BaTiO_3 keramiku

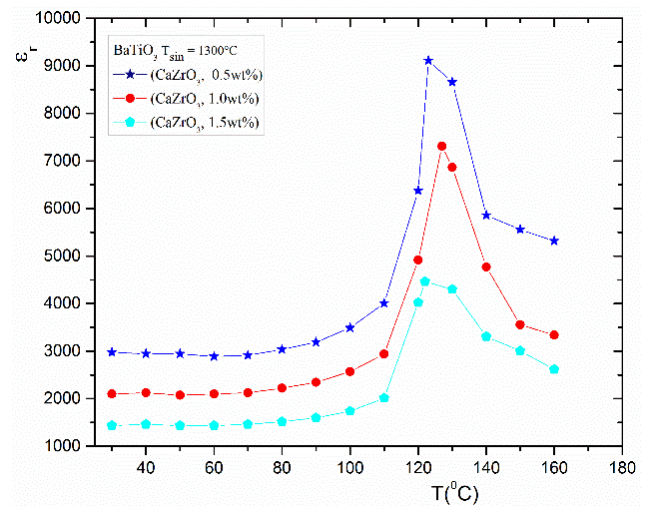
Pri analizi promene dielektrične konstante u funkciji temperature (Sl.9) došlo se do zaključka da je za sve ispitivane serije uzoraka, za obe vrste dopanata, karakterističan oštar prelaz iz feroelektrične u paraelektričnu fazu na Kirijevoj temperaturi. Zavisnost dielektrične konstante od temperature pokazuje i da dielektrična konstanta iznad Kirijeve temperature (T_c), odnosno u paraelektričnoj oblasti, sledi Kiri-Vajsov zakon.

Najvišu vrednost dielektrične konstante na sobnoj temperaturi kao i najveću promenu sa temperaturom pokazuju uzorci dopirani sa 0.5 wt % aditiva za obe serije uzoraka. Sa povećanjem koncentracije dopanata dielektrična konstanta se smanjuje, a njena promena u širokom temperaturnom intervalu, od sobne do Kirijeve temperature, je znatno manja. Dielektrična

konstanta na Kirijevoj temperaturi za uzorke dopirane sa 0.5 wt % aditiva iznosi 2780 za Nb/BaTiO_3 i 9100 za $\text{CaZr}/\text{BaTiO}_3$ uzorke. Više vrednosti dielektrične kod CaZr dopiranih uzoraka kao i izrazitija promena na Kirijevoj temperaturi direktna su posledica homogene mikrostrukture i veće gustine ovih uzoraka, jer sitnozrna mikrostruktura utiče na pojavu viših vrednosti dielektrične konstante.



a)



b)

Sl. 9 Zavisnost dielektrične konstante od temperature za a) Nb_2O_5 i b) CaZrO_3 dopiranu BaTiO_3 keramiku.

Vrednost Kirijeve temperature kod svih ispitivanih uzoraka je pomerena ka nižim vrednostima u odnosu na Kirijevu temperaturu ne dopirane BaTiO_3 keramike ($T_c = 131-135^\circ\text{C}$). Izmerene Kirijeve temperature za obe vrste uzoraka kretale su se od 122 do 127 $^\circ\text{C}$ (Tab. I i II).

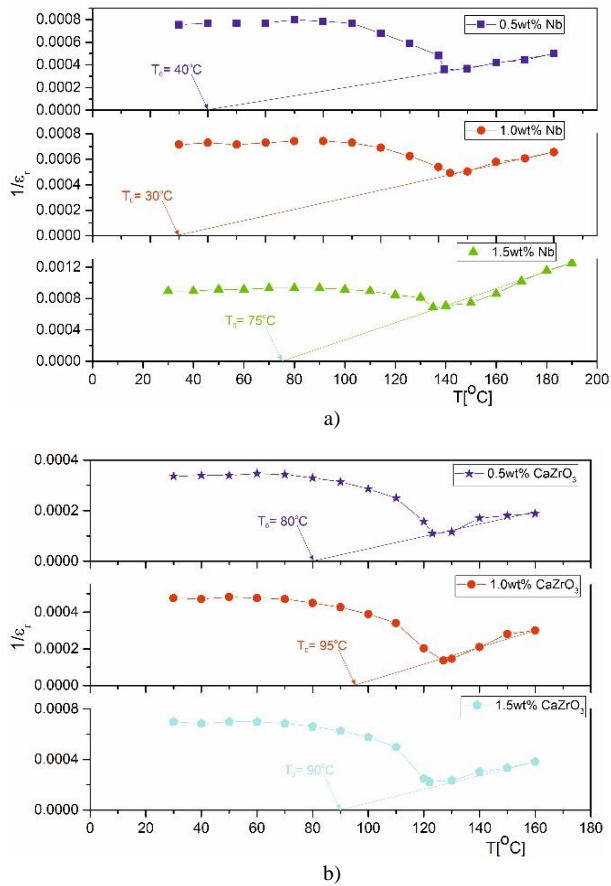
TABELA I. DIELEKTRIČNI PARAMETRI ZA Nb/BaTiO_3 UZORKE

Nb wt%	ϵ_r na 300K	ϵ_r na T_c	T_c [$^\circ\text{C}$]	T_0 [$^\circ\text{C}$]	C [K]
0.5	1670	2780	122	40	$2.37 \cdot 10^5$
1.0	1300	2033	124	30	$1.91 \cdot 10^5$
1.5	1100	1450	127	75	$9.18 \cdot 10^4$

TABELA II. DIELEKTRIČNI PARAMETRI ZA CAZR/BA₂TiO₃ UZORKE

CaZr wt%	ϵ_r na 300K	ϵ_r na T_c	T_c [°C]	T_0 [°C]	C [K]
0.5	2850	9100	123	80	$3.51 \cdot 10^5$
1.0	1950	5450	127	95	$2.14 \cdot 10^5$
1.5	1350	4400	123	90	$1.65 \cdot 10^5$

Primenom KiriVajsovog zakona, za oblast iznad Kirijeve temperature, fitovanjem krivih zavisnosti recipročne vrednosti dielektrične konstante od temperature (Sl.10), mogu se izračunati dielektrični parametri poput Kirijeve konstanta i Kiri-Vajsove temperature.



Sl. 10 Recipročna vrednost dielektrične konstante u funkciji temperature za uzorke dopirane a) Nb₂O₅ i b) CaZrO₃.

Kiri-Vajsova temperatura T_0 je niža od Kirijeve temperature za sve serije uzoraka. Najniže vrednosti T_0 izmerene su za Nb/BaTiO₃ dopiranu keramiku gde je za uzorke dopirane sa 1.0 wt% iznosila $T_0 = 30^\circ\text{C}$. Za uzorke dopirane CaZrO₃ izmerene su više vrednosti T_0 pri čemu je najviša vrednost $T_0 = 95^\circ\text{C}$ izmerena je za 1.0 CaZr/BaTiO₃ uzorke.

Kirijeva konstanta C (Tab. I i II) za sve serije ispitivanih uzoraka opada sa povećanjem koncentracije dopanata, tako da najviše vrednosti imaju uzorci dopirani sa 0.5 wt% aditiva. Ova promena je u skladu sa promenom gustine uzoraka i smanjenjem veličine zrna sa povećanjem koncentracije aditiva.

Za keramiku dopiranu CaZrO₃ dobijene su više vrednosti Kirijeve konstante ($C=1.65 \cdot 10^5 - 3.51 \cdot 10^5$ K) jer je za ovu

keramiku karakteristična veća gustina, homogena raspodela aditiva i uniformna mikrostruktura.

IV. ZAKLJUČAK

U ovom radu su ispitivana mikrostrukturalna i dielektrična svojstva Nb₂O₅ i CaZrO₃ dopirane BaTiO₃ keramike. Za obe vrste keramike karakteristično je da pri nižim koncentracijama aditiva poseduju uniformnu i sitnozrnu mikrostrukturu, normalan rast zrna kao i homogena raspodela aditiva. Veličina zrna kretala se od 1-3 μm za uzorke dopirane Nb₂O₅ i od 3 do 5 μm za uzorke dopirane CaZrO₃. Najvišu vrednost dielektrične konstante na sobnoj temperaturi i najveću promenu sa temperaturom pokazuju uzorci sa najnižom koncentracijom aditiva. Dielektrična konstanta na sobnoj temperaturi Nb₂O₅/BaTiO₃ sa 0.5 wt % aditiva iznosi 1670, a za CaZrO₃/BaTiO₃ iznosi 2850. Kirijeva temperatura dopiranih uzoraka je pomerena ka nižim vrednostima u odnosu na nedopiranu keramiku i iznosila je od 122 do 127 $^\circ\text{C}$. Kiri-Vajsova temperatura T_0 je niža u odnosu na T_c . Kirijeva konstanta C opadaju sa povećanjem koncentracije aditiva tako da najviše vrednosti imaju uzorci dopirani sa 0.5 wt % aditiva što je u potpunosti u korelaciji sa mikrostrukturom i gustinom ispitivanih uzoraka.

REFERENCE/LITERATURA

- [1] S.F. Wang, G.O. Dayton, "Dielectric Properties of Fine-grained Barium Titanate Based X7R Materials," Journal of the American Ceramic Society, Vol. 82, No. 10, pp. 2677 – 2682, Oct. 1999.
- [2] C. Pithan, D. Hennings, R. Waser, "Progress in the Synthesis of Nanocrystalline BaTiO₃ Powders for MLCC," International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol. 2, No. 1, pp. 1 – 14, Jan. 2005.
- [3] M. Sonia M. Saleem, N. Bajpai, S. Chouhan, Meenu Dinesh Varshney, A.Mishra, "Structural and Optical Properties on Na Doped BaTiO₃," AIP Conference Proceedings 2100, 020185, 2019.
- [4] V. Paunović, V. Mitić M.Marjanovic, Lj. Kocić, "Dielectric properties of La/Mn codoped barium titanate ceramics," Facta Universitatis, Series: Electronics and Energetics Vol. 29, No 2, pp. 285 – 296, 2016,
- [5] V. Paunović, V. Mitić, M. Đorđević, Z.Prijđić "Niobium doping effect on BaTiO₃ structure and dielectric properties," Ceramics International, Vol. 46, No. 6, pp. 8154-8164, 2020.
- [6] R. Zhang, J.F. Li, D. Viehland, "Effect of Aliovalent Substituents on the Ferroelectric Properties of Modified Barium Titanate Ceramics: Relaxor Ferroelectric Behavior," Journal of the American Ceramic Society, Vol. 87, No. 5, pp. 864 – 870, 2004.
- [7] D.Wang, R.Niu, L. Cui, W.Wang, "Low-temperature dielectric and impedance properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ and BaTi_{1-x}Ta_xO₃ ceramics," Processing and Application of Ceramics 17 [3] pp. 286–294, 2023
- [8] P. Kumar, S. Singh, J.K. Juneja, C. Prakash, K.K. Raina, "Influence of Calcium on Structural and Electrical Properties of Substituted Barium Titanate," Ceramics International, Vol. 37, No. 5, pp. 1697 – 1700, 2011.
- [9] L. Lingxia, Y. Jingyang, L. Yaran, Z.Ning, C. Junxiao, "Synthesis and characterization of high performance CaZrO₃-doped X8R BaTiO₃-based dielectric ceramics," Ceramic international, Vol. 41, No. 7, pp. 8696-8701, 2015.
- [10] B.Tang, S. Zhang, Y.Yuan, et al., "Influence of CaZrO₃ on dielectric properties and microstructures of BaTiO₃-based X8R ceramics," Sci. China Ser. E-Technol. Sci. 51: 1451, 2008.
- [11] P. Nunocha, M. Kaewpanha, T. Bongkam, A.Eiad-Ua, T. Suriwong, "Effect of Nb doping on the structural, optical, and photocatalytic properties of SrTiO₃ nanopowder synthesized by sol-gel auto combustion technique", Journal of Asian Ceramic Societies, 10:3, 583-596, 2022.

- [12] Z.Yang, B.Wang, T.Brown, S.J.Milne, A.Feteira, A.Wohninsland, K.V.Lalitha, Y.Li, D.A.Hall, Re-entrant relaxor ferroelectric behaviour in Nb-doped BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics, J. Mater. Chem. C, 11, 2186, 2023.

ABSTRACT

This research deals with the study of the influence of Nb₂O₅ and CaZrO₃ on the microstructural and dielectric properties of doped BaTiO₃ ceramics. The samples were prepared from highly commercial powders BaTiO₃, Nb₂O₅, and CaZrO₃. The additive concentration was from 0.5 to 1.5 wt%. A fine-grained structure and high porosity characterize samples doped with Nb₂O₅. The average grain size ranged from 1 to 3 μm. SEM microphotographs of ceramics doped with CaZrO₃ show samples with a small percentage of porosity and an average grain size of about 5 μm. The electrical characteristics of the tested samples were measured in the frequency range of 1-20KHz and the temperature range of 20-180°C.

The highest dielectric constant value was measured for samples doped with 0.5 wt % additive, while the highest change is characteristic for 0.5 wt% CaZrO₃/BaTiO₃ doped samples. It is characteristic of the Curie temperature of all samples that it is shifted towards lower values compared to undoped ceramics. The course of change of dielectric constant with frequency is the same for all samples. The dielectric constant for all samples has a slightly higher value at low frequencies and becomes almost constant at frequencies higher than 5 kHz. The tangent of the loss angle ranges from 0.025 for samples doped with Nb₂O₅ to 0.045 for samples doped with CaZrO₃ and reaches a constant value for frequencies higher than 10kHz.

THE MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF BaTiO₃ CERAMICS DOPED WITH Nb₂O₅ AND CaZrO₃

Vesna Paunović, Zoran Prijčić, Miloš Đorđević