

ผลของตะกั่วต่อสมบัติไดอิเล็กทริกและโครงสร้างจุลภาค
ของแบเรียมสทรอนเซียมไททานเต

นางสาว สุทธิณี สนั่นเสียง



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-831-181-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**EFFECT OF LEAD ON DIELECTRIC PROPERTIES AND
MICROSTRUCTURE OF BARIUM STRONTIUM TITANATE**



Miss Suttinee Snansieng

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

**Department of Materials Science
Graduate School**

Chulalongkorn University

Academic Year 1998

ISBN 974-331-181-5

Thesis Title Effect of Lead on Dielectric Properties and Microstructure of
 Barium Strontium Titanate

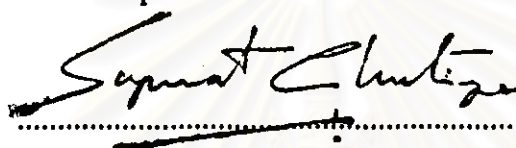
By Suttinee Snansieng

Department Materials Science

Thesis Advisor Sutin Kuharungrong, Ph.D.

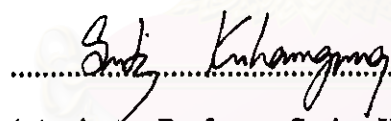
.....

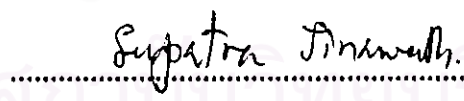
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.



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

Thesis Committee


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


..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Sutin Kuharungrong, Ph.D.)


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


..... Member
(Chan Chanyavanich, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

สุทธินี สนั่นเสียง : ผลของตะกั่วต่อสมบัติไดอิเล็กทริกและโครงสร้างจุลภาคของแบเรียมสตรอนเทียมไททานเนต (Effect of Lead on Dielectric Properties and Microstructure of Barium Strontium Titanate) อ. ที่ปรึกษา : คร. สุทิน กุหาเรืองรอง , 99 หน้า. ISBN 974-331-181-5

ผลของการได้ปสตรอนเทียมในแบเรียมไททานเนต พบว่าขนาดของเกรนเล็กลง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องเพิ่มขึ้นและทำให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสลดลง การเติมสตรอนเทียม 10% ทำให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสลดลงจาก 128 เป็น 95 องศาเซลเซียส และเมื่อปริมาณของสตรอนเทียมเพิ่มเป็น 20% และ 30% อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสลดลงเป็น 62 และ 33 องศาเซลเซียสตามลำดับ เมื่อใช้สตรอนเทียมในปริมาณ 20% ได้ค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดประมาณ 13000 ส่วนประกอบที่มีสตรอนเทียม 20% นี้ถูกเลือกเพื่อศึกษาต่อเนื่องจากให้ค่าไดอิเล็กทริกสูงสุดและอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสไม่สูงมากนัก

สำหรับระบบของแบเรียมสตรอนเทียมไททานเนตที่ได้ปด้วยตะกั่วมีผลทำให้เกรนมีขนาดโตขึ้น และการได้ปด้วยตะกั่ว 5% ทำให้ค่าไดอิเล็กทริกลดลงทั้งที่อุณหภูมิคูรีและที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้อุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสเพิ่มขึ้นจาก 60 เป็น 95 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ปริมาณตะกั่วเพิ่มขึ้นเป็น 10% ค่าไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิคูรีเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับการได้ปด้วยตะกั่ว 5% แต่ก็ยังมีค่าต่ำกว่าแบเรียมสตรอนเทียมไททานเนตที่ไม่ได้ปด้วยตะกั่ว สำหรับอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสเพิ่มขึ้นเป็น 110 องศาเซลเซียส ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกลดลงเมื่อปริมาณตะกั่วเพิ่มขึ้น

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วัสดุศาสตร์

สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก

ปีการศึกษา 2541

ลายมือชื่อนิติกร สุทิน กุหาเรืองรอง

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

3972132723 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD: DIELECTRIC / CAPACITOR

SUTTINEE SNANSIENG : EFFECT OF LEAD ON DIELECTRIC PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF BARIUM STRONTIUM TITANATE. THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. SUTIN KUHUANGRONG , Ph.D. 99 pp. ISBN 974-331-181-5.

The effects of strontium and lead on the microstructure and dielectric properties of barium titanate were investigated. Sr decreased the grain size and the Curie temperature of BaTiO_3 . Sr decreased the grain size and the Curie temperature of BaTiO_3 . 10%Sr lowered the Curie temperature from 128°C to 95°C and %Sr increased to 20% and 30% the Curie temperature decreased to 62°C and 33°C , respectively. In addition, Sr increased the dielectric constant. 20%Sr doped BaTiO_3 gave the highest maximum dielectric constant about 13000. Since 20%Sr-doped BaTiO_3 gave the highest dielectric constant at the Curie temperature, it was selected to be base material for Pb dopant

Pb increased the grain size and decreased the dielectric constant of $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ through the temperature range of measurement. 5%Pb increased the Curie temperature from 60°C to 95°C and % Pb increased to 10%Pb the Curie temperature increased to 110°C . The maximum dielectric constant of 10%Pb-doped $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ is higher than that of 5%Pb-doped $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$. An increase amount of %Pb decreased the dissipation factor.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์.....

สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเซรามิก.....

ปีการศึกษา..... 2541.....

ลายมือชื่อนิสิต..... สกษินี..... สอนเสียง.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

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

My thanks are also extended to the staff of Metallurgy and Materials Science Research Institute. I also wish to thank Mrs. Rujiporn Prateepsen, the staff of Scientific Technological Research Equipment Centre for her helpful advice and assistance in testing.

I gratefully acknowledge the equipment support from the MTEC (National Metal and Materials Technology Center). I also thank the staff of MTEC for their necessary assistance.

Appreciation is extended to Mr. Wichit Prakaypun, Mr. Sarawoot Hempunpirum, 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.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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 Ferroelectric Properties	3
1.3 Background of BaTiO ₃	6
1.4 Objectives	9
2. Preparation of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ Solid Solution	10
2.1 Introduction	10
2.2 Preparation.....	11
2.3 Differential Thermal Analysis (DTA).....	12
2.4 X-Ray Analysis.....	13
2.5 Weight Loss and Density After Sintering.....	19
3. Microstructures, Dielectric Properties and Thermal Expansion of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ Solid Solution	22
3.1 Introduction	22
3.2 Procedure and Apparatus	25
3.3 Results and Discussion.....	27
4. Preparation and Characterization of (1-x)Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃-xPbTiO₃ Solid Solution	52

4.1 Introduction	52
4.2 Preparation.....	54
4.3 Results and Discussion.....	55
4.4 Dielectric Properties of $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.23}\text{Ca}_{0.02})\text{TiO}_3$ and $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$	73
5. Summary and Conclusion	79
6. Suggestions for Future Work.....	82
References	88
Appendix	86
Biography.....	87



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

List of Tables

Tables	Page
1. Structure, Lattice Constant and Unit Cell Volume of 1.0 mol%MgO and 0.05mol%MnO ₂ -doped Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ System	15
2. Lattice parameter and aspect ratio of calcined Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ system	18
3. Weight loss and density versus temperature, soaking time and composition of Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃	20
4. Maximum dielectric constant and Curie temperature for Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ as a function of composition and sintering temperature at a frequency of 1 kHz....	41
5. Maximum dielectric constant and Curie temperature for Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ as a function of frequency and composition sintered at 1300°C	42
6. Maximum dielectric constant and Curie temperature for Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ as a function of frequency and composition sintered at 1350°C	43
7. Maximum dielectric constant and Curie temperature for Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ as a function of frequency and composition sintered at 1400°C	44
8. The transition temperature as a function of composition , sintering temperature and soaking time.....	46
9. Properties of the Pb _x Ba _{0.5-x} Sr _{0.5} TiO ₃ system	53
10. Structure parameters of calcined (1-x)Ba _{0.8} Sr _{0.2} TiO ₃ -xPbTiO ₃ powders	56
11. Weight loss and Density versus sintering temperature of (1-x)Ba _{0.8} Sr _{0.2} TiO ₃ -xPbTiO ₃	59
12. Dielectric constant as a function of composition, sintering temperature and soaking time.....	70
13. Thermal expansion coefficient above T _c of (1-x)Ba _{0.8} Sr _{0.2} TiO ₃ -xPbTiO ₃ as a function of composition, sintering temperature and soaking time.....	73

List of Figures

Figures	Page
1.1 Transition temperature versus concentration of isovalent substituents in BaTiO ₃	4
1.2 The effect of grain size on the permittivity of a BaTiO ₃ ceramic	5
2.1 DTA curves of BaTiO ₃ before and after calcination	12
2.2 DTA curves of Ba _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃ before and after calcination	13
2.3 XRD patterns for Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ doped with 1.0 mol% MgO and 0.05 mol% MnO ₂	14
2.4(a) XRD pattern of Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ for 20° ≤ 2θ ≤ 60°	16
2.4(b) XRD pattern of Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ for 40° ≤ 2θ ≤ 50°	17
3.1 Sample holder for the capacitance and dissipation factor measurement	26
3.2 Diagram of apparatus used for the capacitance and dissipation factor measurement at high temperature	27
3.3 SEM micrographs of Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ sintered at 1400°C and soaked for 1 hour	28
3.4 SEM micrographs of Ba _{0.8} Sr _{0.2} TiO ₃ at different sintering temperature and holding for 1 hour	29
3.5 SEM micrographs of Ba _{0.8} Sr _{0.2} TiO ₃ sintered at 1400°C with different soaking time	30
3.6 Change in dielectric constant and dissipation factor at different frequencies of BaTiO ₃ sintered at 1300°C and soaked for 30 minutes	32
3.7 Change in dielectric constant of BaTiO ₃ at different sintering temperature	33
3.8 Change in dielectric constant and dissipation factor of BaTiO ₃ at different sintering temperature and soaked for 30 minutes at a frequency of 10 kHz	34
3.9 Change in dielectric constant and dissipation factor of BaTiO ₃ at different soaking time at a frequency measurement of 10 kHz	35

3.10 Change in dielectric constant and dissipation factor of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ system at sintering temperature of 1350°C	36
3.11 Change in dielectric constant and dissipation factor of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ system at sintering temperature of 1400°C	37
3.12 Change in dielectric constant and dissipation factor at different frequencies of $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ sintered at 1400°C	38
3.13 Change in thermal expansion coefficient of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ at different sintering temperature and soaking time for 1 hour	47
3.14 Change in thermal expansion coefficient of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ sintered at 1300°C with different soaking times	48
3.15 Change in linear shrinkage and thermal expansion coefficient of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ sintered at 1300°C with 30 minutes soaking	49
3.16 Change in linear shrinkage and thermal expansion coefficient of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ sintered at 1350°C with 30 minutes soaking	50
3.17 Change in linear shrinkage and thermal expansion coefficient of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ sintered at 1400°C with 30 minutes soaking	51
4.1 DTA curves of $(1-x)\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3-x\text{PbTiO}_3$ before and after calcination	55
4.2(a) XRD pattern of $(1-x)\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3-x\text{PbTiO}_3$ for $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$	57
4.2(b) XRD pattern of $(1-x)\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3-x\text{PbTiO}_3$ for $40^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$	58
4.3 SEM micrographs of $(1-x)\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3-x\text{PbTiO}_3$ sintered at 1350°C and soaked for 30 minutes	61
4.4(a) SEM micrographs of $0.95\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3-0.05\text{PbTiO}_3$ at different sintering temperature and holding for 30 minutes	62
4.4(b) SEM micrographs of $0.90\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3-0.10\text{PbTiO}_3$ at different sintering temperature and holding for 30 minutes	63
4.5 SEM micrographs of $0.95\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3-0.05\text{PbTiO}_3$ sintered at 1350°C with different soaking time	64

- 4.6 Change in dielectric constant and dissipation factor at different frequencies of 5%Pb-doped $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ sintered at 1320°C and soaked for 30 minutes 66
- 4.7 Change in dielectric constant and dissipation factor at different frequencies of $(1-x)\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3-x\text{PbTiO}_3$ sintered at 1350°C and soaked for 30 minutes 67
- 4.8 Change in dielectric constant of 5%Pb TiO_3 and 10%Pb TiO_3 doped $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ at different sintering temperature and soaked for 30 minutes 68
- 4.9. Change in dielectric constant and the dissipation factor of 5%Pb doped $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ sintered at 1350°C with different soaking time 69
- 4.10 Change in thermal expansion coefficient of $0.95\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3-0.05\text{PbTiO}_3$ and $0.90\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3-0.10\text{PbTiO}_3$ sintered at 1350°C and soaked 30 minutes 72
- 4.11 Change in thermal expansion coefficient of $0.95\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3-0.05\text{PbTiO}_3$ sintered at 1350°C with different soaking time 72
- 4.12 Change in dielectric constants and the dissipation factors of $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.23}\text{Ca}_{0.02})\text{TiO}_3$ sintered at 1350°C at different frequencies 75
- 4.13 Change in dielectric constants and the dissipation factors of $(\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{TiO}_3$ sintered at 1350°C at different frequencies 77
- 4.14 Change in dielectric constant and the dissipation factor of Ca doped BST and Zr doped BST with sintered at 1350°C and soaked 30 minutes for 10 kHz 78