Thesis Title Effects of Sintering Aids and Acceptor Dopants on Microstructures and PTCR Characteristic of Barium - Strontium Titanate Ceramics

Author Miss Pornsuda Bomlai

Degree Doctor of Philosophy (Materials Science)

Thesis Advisory Committee

Assoc. Prof. Dr. Narin Sirikulrat	Chairperson
Prof. Dr. Tawee Tunkasiri	Member
Assoc. Prof. Dr. Jerapong Tontrakoon	Member

ABSTRACT

Phase formation, densification, microstructural development and the electrical resistivity of Sb-doped $Ba_{0.8}Sr_{0..2}TiO_3$ ceramics were investigated. Samples were prepared by powder mixed oxide processing and characterized with using several techniques such as XRD, SEM, EPMA, and TEM. Density, resistivity-temperature and resistivity-frequency characteristics were also measured. This research project is divided into seven main parts.

In part 1, samples containing the Ti-excess and a combination of Ti-excess and SiO_2 sintering additives were investigated. A secondary phase of $(Ba_{1-x}Sr_x)_6Ti_{17}O_{40}$ is found in samples containing 1 mol % excess TiO_2, whereas in

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

samples containing a combination of 1 mol % TiO_2 and 3 mol% SiO_2 an additional fresnoite solid solution phase, $Ba_{1-y}Sr_yTi_{1+x}Si_{2-x}O_8$, is found at intergranular regions.

In part 2, samples with various amounts of SiO_2 were prepared. The microstructures and resistivity-temperature characteristics of specimens are found to depend on the silicon content and sintering temperature. The grain size decreases with increasing of silicon content and sintering temperature. Furthermore, grain structures in specimens added with the high silicon content become rounder and smaller. In the samples containing 5 -10 mol% silicon, the resistivity jumping with temperature of about 4-5 orders of magnitude can be obtained but it decreases when added with of silicon up to 20 mol%.

In part 3, samples with various amounts of aluminium were prepared. Properties such as phase formation, density, microstructure, and electrical resistivity were characterized. Effects from aluminium addition are found to lower density and sintering temperature, while the grain size and resistivity at room temperature (ρ_{RT}) increase. However, maximum temperature (T_{max}), which corresponding to ρ_{max} shifts to higher value with increasing Al_2O_3 contents.

In part 4, samples surrounded with BST and alumina powder during sintering were investigated. Microstructures and PTCR characteristics are found to depend on the amount of the diffused alumina and sintering time. The average grain size and ρ_{RT} increase as the diffused alumina and sintering time increase. Moreover, the diffused alumina acts as acceptor dopant and can improve PTCR jumping in the samples sintered at 1400 °C for 2-4 hours.

In part 5, samples with various amounts of MnO_2 were prepared at sintering temperature of 1350 °C for 2 hours. Results from the experiments found that the

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

density decreases but ρ_{RT} increases with increasing of MnO_2 content. The PTCR response also increases with the increase of MnO_2 content. However, the effect of MnO_2 has no significant effect on the average grain size and the crystal structure.

In part 6, Sb, Mn co-doped samples were prepared with different sintering temperatures and times. It is shown that the electrical properties are found to be depend on the sintering temperature and sintering time However, sintering temperatures and times has no significant effect on the average grain size and the crystal structure, but resulting in decreasing in density after sintering at 1350 °C for 2 hours.

In part 7, the effects of heating or cooling rates ranging between 1-20 °C/min on Sb, Mn co-doped samples were investigated. The phase formation, density, microstructures and electrical properties are found to depend on the heating or cooling rates. The density of samples reaches a maximum value at the rate of 5 °C/min. There is a general decrease in ρ_{RT} and ρ_{max} with increasing heating or cooling rates, however the rates of 10-20 °C/min give rise to the slightly higher ρ_{RT} value than that in the 5 °C/min sample. The best heating and cooling rates for giving a favorable PTCR effect are found to be 3 and 5 °C/min.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ อิทธิพลของสารช่วยการซินเตอร์และสารเจือแบบตัวรับที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคและลักษณะเฉพาะพีทีซีอาร์ของเซรามิกแบเรียม-สทรอนเชียมไทเทเนต

ผู้เขียน นางสาวพรสุดา บ่มไล่

ปริญญา วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รองศาสตราจารย์ ดร. นรินทร์ สิริกุลรัตน์	ประธานกรรมการ
ศาสตราจารย์ ดร. ทวี ตันฑศิริ	กรรมการ
รองศาสตราจารย์ ดร. จีระพงษ์ ตันตระกูล	กรรมการ

บทคัดย่อ

การก่อเกิดเฟส ค่าการแน่นตัว โครงสร้างจุลภาค และสภาพต้านทานไฟฟ้าของเซรามิกแบเรียม-สทรอนเชียมไทเทเนตที่เจือด้วยพลวงได้ถูกทำการศึกษา สารตัวอย่างถูกเตรียมโดยกระบวนการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิมและตรวจสอบสมบัติต่างๆของผงและเซรามิกที่เตรียมได้โดยใช้เทคนิคต่างๆ ดังนี้ คือ การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบต่างๆ (SEM, EPMA, TEM) ความหนาแน่น (density) การวัดค่าความต้านทานเทียบกับอุณหภูมิและความถี่ ซึ่งการทดลองได้แบ่งออกเป็น 7 ตอน คือ

ตอนที่ 1 ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของการเติมไทเทเนียมส่วนเกินและซิลิคอนในสารตัวอย่าง ผลจากการทดลองพบว่าเกิดเฟสปนเปื้อน $(Ba_{1-x}Sr_x)_6Ti_{17}O_{40}$ ในสารตัวอย่างที่เติมไทเทเนียมส่วนเกิน ในขณะที่เฟสปนเปื้อน $(Ba_{1-x}Sr_x)_6Ti_{17}O_{40}$ และ $Ba_{1-y}Sr_yTi_{1+x}O_8$ เกิดในสารตัวอย่างที่เติมไทเทเนียมส่วนเกินและซิลิคอน โดยที่เฟสเหล่านี้จะถูกพบที่รอยต่อระหว่างเกรน

ตอนที่ 2 ได้ทำการปรับเปลี่ยนปริมาณซิลิคอนที่เติมลงไปในสารตัวอย่าง ผลจากการทดลองพบว่าโครงสร้างจุลภาคและลักษณะเฉพาะพีทีซีมีค่าขึ้นอยู่กับปริมาณซิลิคอนและอุณหภูมิซินเตอร์ ขนาดเกรนมีค่าลดลงเมื่อปริมาณซิลิคอนเพิ่มขึ้นและมีรูปร่างค่อนข้างกลม ลำดับของค่าการเปลี่ยนแปลงของสภาพต้านทานเทียบกับอุณหภูมิค่าสูง 4-5 เท่า พบในสารตัวอย่างที่เติมซิลิคอนประมาณร้อยละ 5-10 โดยโมล แต่ลำดับของค่านี้ลดลงเมื่อเติมซิลิคอนในปริมาณสูงถึงร้อยละ 20 โดยโมล

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ตอนที่ 3 ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของการเติมอลูมิเนียมออกไซด์ในสารตัวอย่าง การก่อเกิดเฟส ค่าความหนาแน่น โครงสร้างจุลภาค และสภาพต้านทานไฟฟ้าถูกตรวจสอบ ผลจากการทดลองพบว่า อุณหภูมิซินเตอร์และค่าความหนาแน่นมีค่าลดลงเมื่อปริมาณอลูมิเนียมออกไซด์เพิ่มขึ้น ขนาดของเกรนเฉลี่ยและค่าความต้านทานที่อุณหภูมิห้องมีค่าเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ค่าของอุณหภูมิที่ค่าความต้านทานสูงสุดเกิดขึ้นเลื่อนไปสู่ค่าที่สูงขึ้นเมื่อปริมาณอลูมิเนียมออกไซด์มากขึ้น

ตอนที่ 4 ได้ทำการศึกษาอิทธิพลการแพร่ของอลูมิเนียมจากสารตัวอย่างที่รองพื้นด้วยผงอะลูมินาในขั้นตอนการซินเตอร์ ผลจากการทดลองพบว่าอลูมิเนียมแพร่ไปอยู่ที่รอยต่อระหว่างเกรน โครงสร้างจุลภาคและลักษณะเฉพาะของสภาพต้านทานที่ขึ้นกับอุณหภูมิของสารตัวอย่างขึ้นอยู่กับปริมาณและเวลาที่อลูมิเนียมแพร่เข้าไปในสารตัวอย่าง ขนาดของเกรนเฉลี่ยและค่าความต้านทานที่อุณหภูมิห้องมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณอะลูมิเนียมและเวลาในการแพร่มากขึ้น นอกจากนี้อลูมิเนียมประพฤติตัวเป็นสารเจือแบบตัวรับทำให้ลำดับของค่าการเปลี่ยนแปลงของสภาพต้านทานเทียบกับอุณหภูมิมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อซินเตอร์ที่ 1400 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาในการซินเตอร์ 2- 4 ชั่วโมง

ตอนที่ 5 ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของแมงกานีสออกไซด์ในสารตัวอย่างเมื่อซินเตอร์ที่ 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลจากการทดลองพบว่า ค่าความหนาแน่นมีค่าลดลง ค่าความต้านทานที่อุณหภูมิห้อง และลำดับของค่าการเปลี่ยนแปลงของสภาพต้านทานเทียบกับอุณหภูมิ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณแมงกานีสออกไซด์เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ปริมาณแมงกานีสที่เติมลงไปไม่มีผลโครงสร้างจุลภาคและโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง

ตอนที่ 6 ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการซินเตอร์ในสารตัวอย่างเมื่อเจือด้วยพลวงและแมงกานีส ผลจากการทดลองพบว่าสมบัติทางไฟฟ้ามีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการซินเตอร์ อย่างไรก็ตาม อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการซินเตอร์นี้ไม่มีอิทธิพลต่อขนาดของเกรนเฉลี่ยและโครงสร้างผลึก แต่มีผลต่อค่าความหนาแน่นโดยมีค่าลดลงหลังจากซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1350 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง

ตอนที่ 7 ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของอัตราการขึ้นหรือลงของอุณหภูมิในการซินเตอร์ในสารตัวอย่างเมื่อเจือด้วยพลวงและแมงกานีส การก่อเกิดเฟส ค่าความหนาแน่น โครงสร้างจุลภาคและสภาพต้านทานไฟฟ้าถูกพบว่ามีค้าขึ้นอยู่กับอัตราการขึ้นหรือลงของอุณหภูมิ ความหนาแน่นสูงสุดเกิดที่อัตรา 5 องศาต่อนาที ค่าสภาพต้านทานที่อุณหภูมิห้องและค่าความต้านทานสูงสุดมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอัตราการขึ้นหรือลงของอุณหภูมิ อย่างไรก็ตาม อัตรา 10-20 องศาต่อนาทีส่งผลทำให้ค่าสภาพต้านทานที่อุณหภูมิห้องเพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดยที่อัตราขึ้นหรือลงของอุณหภูมิ 3 หรือ 5 องศาต่อนาที จะให้ค่าสมบัติของพีทีซีดีที่สุด

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved