

**สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกชนิด  
เดคเดคเซียมไททานตและเดคเดคทานัมไททานต**

**นางสาว รัชนิกร รวทวิ**



**สถาบันวิทยบริการ**

**วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต**

**สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์**

**บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย**

**ปีการศึกษา 2541**

**ISBN 974-332-263-9**

**ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย**

**FERROELECTRIC PROPERTIES OF (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub> and (Pb,La)TiO<sub>3</sub>  
CERAMICS**



**Miss Rutchaneekorn Ruamthawee**

**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 974-332-263-9**


**Thesis Title**            **Ferroelectric properties of (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub> and (Pb,La)TiO<sub>3</sub> ceramics**  
**By**                            **Rutchaneekorn Ruamthawee**  
**Department**            **Materials Science**  
**Thesis Advisor**        **Assistant Professor Sutin Kuharuangrong, Ph.D.**  
**Thesis Co-advisor**    **Sutiporn Chewasatn, Ph.D.**


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

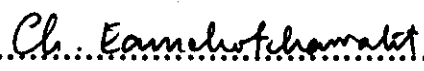
  
.....**Dean of Graduate School**  
**(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)**

**Thesis committee**

  
.....**Chairman**  
**(Associate Professor Paiparn Santisuk, M.Met.)**

  
.....**Thesis Advisor**  
**(Assistant Professor Sutin Kuharuangrong, Ph.D.)**

  
.....**Thesis Co-advisor**  
**(Sutiporn Chewasatn, Ph.D.)**

  
.....**Member**  
**(Chutima Eamchotchawalit, Ph.D.)**

รชนิกร รวมทวี : สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเซรามิกชนิดแคลเซียมไททาเนตและแลนทานัมไททาเนต  
(FERROELECTRIC PROPERTIES OF (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub> and (Pb,La)TiO<sub>3</sub> CERAMICS) อ.ที่ปรึกษา :  
ศศ. ดร. สุ ทิน ฑูหาเรืองรอง, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร.สุทธิพร ชิวสาธน์ ; 109 หน้า ISBN 974-332-263-9

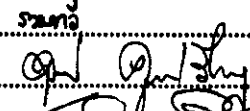

ปัจจุบันได้มีการพัฒนาเครื่องมืออุปกรณ์ด้านอิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้สมบัติทางด้านเฟอร์โรอิเล็กทริก โฟโรอิเล็กทริก และไพโซอิเล็กทริกของสารเซรามิกชนิดแคลเซียมไททาเนตกันอย่างแพร่หลาย สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของแคลเซียมและแลนทานัมไอออนที่มีต่อสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก ไดอิเล็กทริกและโครงสร้างจุลภาคของสารแคลเซียมไททาเนตที่เตรียมจากออกไซด์และคาร์บอเนตของธาตุตะกั่ว แลนทานัม ไททาเนียม และแคลเซียม หลังจากนั้นทำการแคลไซด์และเผาที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส

ผลการตรวจสอบพบว่าสารแคลเซียมไททาเนตที่มีปริมาณตัวเติมแลนทานัมไอออนสูงถึง 20% และแคลเซียมไททาเนตที่มีปริมาณตัวเติมแคลเซียมสูงถึง 30% แสดงสารเฟสเดียวแบบเตตระโกนอล และจากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคพบว่าเมื่อปริมาณแลนทานัมไอออนเพิ่มขึ้น จะทำให้ขนาดของเกรนเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไมครอนไปเป็น 5 ไมครอน โดยไม่มีการแตกเกิดขึ้นภายในโครงสร้าง ส่วนปริมาณแคลเซียมไอออนเพิ่มขึ้น มีผลทำให้ขนาดของเกรนลดลงจากประมาณ 100 ไมครอนถึงประมาณ 20-2 ไมครอน และมีรอยแตกเกิดขึ้นในทุกส่วนผสม ยกเว้นตัวอย่างที่มีปริมาณแคลเซียม 30%

ผลจากการตรวจสอบ XRD พบว่าการเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของแลนทานัมไอออนและแคลเซียมไอออน มีผลทำให้ความเป็นเตตระโกนอล (c/a) ของสารแคลเซียมไททาเนตลดลงรวมถึงเฟอร์โรอิเล็กทริก ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และค่าสูญเสียทางไดอิเล็กทริก สารแคลเซียมไททาเนตที่มีปริมาณแลนทานัมไอออน 20% แสดงความสามารถต้านทานของไฟฟ้าต่ำกว่าส่วนผสมอื่นๆ และสารแคลเซียมไททาเนตที่มีตัวเติมแลนทานัมไอออน 15% มีค่าอุณหภูมิคูรีที่ 280 และที่มีตัวเติมแคลเซียมไอออน 15% มีค่าอุณหภูมิคูรี 255 องศาเซลเซียสตามลำดับ

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ..... วัสดุศาสตร์ .....  
สาขาวิชา ..... เทคโนโลยีเซรามิก .....  
ปีการศึกษา ..... 2541 .....

ลายมือชื่อนิติกร ..... วิมลพร รวมทวี .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....  .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....  .....

# # 4072360923 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD: LEAD TITANATE / CALCIUM / LANTANUM / POLARIZATION - ELECTRIC FIELD RESPONSE

RUTCHANEBKORN RUAMTHAWEE : FERROELECTRIC PROPERTIES OF (Pb,Ca)TiO<sub>3</sub> and (Pb,La)TiO<sub>3</sub> CERAMICS.

THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. SUTIN KU HARUANGRONG, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : SUTIPORN

CHEWASATN, Ph.D. 109 pp. ISBN 974-332-263-9

There is currently widespread interest in developing a range in electronic devices exploiting the ferroelectric, pyroelectric and piezoelectric properties of modified PbTiO<sub>3</sub> ceramics. In this research the effects of La<sup>3+</sup> and Ca<sup>2+</sup> on microstructure, ferroelectric and dielectric properties of PbTiO<sub>3</sub> bulk ceramics were investigated. La<sup>3+</sup> and Ca<sup>2+</sup> modified PbTiO<sub>3</sub> were prepared from mixing of lead oxide, titanium oxide, lanthanum oxide, calcium carbonate and then calcining and sintering at 1200°C.

The results indicated that various compositions in the system of Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>1-x/4</sub>O<sub>3</sub> up to x = 0.2 and Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> up to x = 0.3 exhibited to induce crystallization to the tetragonal perovskite phase. Microscopy revealed increasing grain size from 0.5 to 5 μm without cracks when La<sup>3+</sup> concentration for Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>1-x/4</sub>O<sub>3</sub> was increased. But Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics with increasing Ca<sup>2+</sup> contents showed decreasing in grain sizes ranging from ~100 to ~20-2 μm. Cracks were observed in all samples, except Pb<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> composition.

XRD analysis of all samples indicated that La<sup>3+</sup> and Ca<sup>2+</sup> substitution for Pb<sup>2+</sup> resulted in decreasing in the tetragonal distortion of the PbTiO<sub>3</sub> unit cell. The polarization-electric field response, the dielectric constant and dielectric loss of all compositions were measured. The ceramics showed a variation in electrical properties dependent on the amount of La<sup>3+</sup> and Ca<sup>2+</sup> substitution. But Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>1-x/4</sub>O<sub>3</sub> with x = 0.2 exhibited higher conductive characteristic. The Curie points of Pb<sub>0.85</sub>La<sub>0.15</sub>Ti<sub>0.9625</sub>O<sub>3</sub> and Pb<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics were ~280°C and ~255°C, respectively.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วัสดุศาสตร์

สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก

ปีการศึกษา 2541

ลายมือชื่อนิสิต วัชรพร รณง

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม



## Acknowledgements

I would like to express my deep gratitude to my advisor, Dr. Sutin Kuharuangrong and my co-advisor, Dr. Sutiporn Chewasatn, for their constant guidance, advice and encouragement throughout this task.

I am grateful to Dr. Chutima Eamchotchawalit for her encouragement.

My thanks are also extended to the staff of the Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR), especially to Miss Nittaya Keawprak, Miss Saengdoen Doungdaw, Mr. Noppharit Sae-ung and Mr. Prasong Cheornpompitak for their kind assistance. I also wish to thank Mr. Chumphol Busabook, Mr. Chalermchai Jeerapan and Mr. Chanin Surainark for their helpful advice and assistance in testing.

Appreciation is extended to my friends-at the department of electrical engineering at Chulalongkorn University for their kind assistance with my computer problems.

I gratefully acknowledge the thesis support from the Thailand Institute of Scientific and Technological Research (TISTR) for this thesis. I also wish to acknowledge the National Science and Technology Development Agency (NSTDA) for financial support during my graduate study at Chulalongkorn University.

Finally I am very much indebted to my family for their love, encouragement and worthy moral support through my study.

## Contents

	<b>Page</b>
<b>Abstract(Thai)</b> .....	<b>iv</b>
<b>Abstract (English)</b> .....	<b>v</b>
<b>Acknowledgements</b> .....	<b>vi</b>
<b>List of Tables</b> .....	<b>viii</b>
<b>List of Figures</b> .....	<b>x</b>
<b>CHAPTER 1 INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPTER 2 BACKGROUND SCIENCES</b> .....	<b>4</b>
2.1 Ferroelectricity.....	4
2.2 Structure and properties of lead titanat( $\text{PbTiO}_3$ ).....	9
2.2.1 Unmodified lead titanate ( $\text{PbTiO}_3$ ).....	9
2.2.2 $\text{Ca}^{2+}$ - Modified lead titanate.....	14
2.2.3 $\text{La}^{3+}$ -Modified lead titanate.....	20
2.3 Fabrication of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ and $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ ceramics.....	22
2.4 Applications of $\text{PbTiO}_3$ based material.....	24
<b>CHAPTER 3 EXPERIMENTAL PROCEDURE</b> .....	<b>30</b>
3.1 Preparation of modified $\text{PbTiO}_3$ ceramics.....	30
3.1.1 Preparation of modified $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ ceramics.....	30
3.1.2 Preparation of modified $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ ceramics.....	31
3.2 Reaction analysis for determination of the calcining temperature.....	36



3.2.1	Determination of the calcining temperature of (Pb <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> )Ti <sub>1-x/4</sub> O <sub>3</sub> powder.....	36
3.2.2	Determination of the calcining temperature of (Pb <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> )TiO <sub>3</sub> powder.....	36
3.3	Characterization of (Pb <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> )Ti <sub>1-x/4</sub> O <sub>3</sub> and (Pb <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> )TiO <sub>3</sub> ceramics.....	37
3.3.1	Physical characterization.....	37
3.3.1.1	Weight loss and shrinkage after calcination and sintering.....	37
3.3.1.2	Microstructure.....	38
3.3.1.3	X-ray Diffraction Analysis.....	38
3.3.2	Electrical characterization.....	39
3.3.2.1	Dielectric constant (K') and dielectric loss (D) at room temperature.....	39
3.3.2.2	Dielectric constant and dielectric loss versus temperature.....	40
3.3.2.3	The polarization- electric field (P-E) response.....	42
<b>CHAPTER 4</b>	<b>RESULTS AND DISSCUSSION.....</b>	<b>44</b>
4.1	Determination of the calcining temperature.....	44
4.2	Weight loss and shrinkage.....	48
4.3	Microstructure analysis.....	52
4.4	X-ray diffraction analysis.....	62
4.5	Dielectric constant and dielectric loss at room temperature.....	75
4.6	Dielectric constant and dielectric loss versus temperture.....	82



4.7 The polarization - electric field (P-E) response.....	87
4.8 General discussion.....	98
<b>CHAPTER 5 SUMMARY AND CONCLUSION.....</b>	<b>100</b>
<b>CHAPTER 6 SUGGESTIONS FOR FUTURE WORK.....</b>	<b>103</b>
<b>References.....</b>	<b>104</b>
<b>Biography.....</b>	<b>109</b>



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF TABLES

		Page
Table 1	Types of application exploiting properties of $\text{PbTiO}_3$ based material.....	27
Table 2	Characteristics of pyroelectric materials <sup>(61)</sup> .....	28
Table 3	Summary of pyroelectric properties of $\text{PbTiO}_3$ based materials and some selected materials.....	29
Table 4	Raw materials used in preparing the samples.....	34
Table 5	The stoichiometric ratio of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ ceramics.....	34
Table 6	The stoichiometric ratio of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ceramics.....	35
Table 7	%Weight loss of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ compositions calcined at $750^\circ\text{C}$ for 2 hrs.....	50
Table 8	%Weight loss of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ compositions calcined at $800^\circ\text{C}$ for 2 hrs.....	50
Table 9	%Weight loss and % shrinkage of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ compositions sintered at $1200^\circ\text{C}$ for 2 hrs.....	51
Table 10	%Weight loss and % shrinkage of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ compositions sintered at $1200^\circ\text{C}$ for 2 hrs.....	51
Table 11	The c/a ratio of PLT calcined powder and sintered ceramics.....	69
Table 12	The c/a ratio of PCT calcined powder and sintered ceramics.....	69

Table 13	The maximum dielectric constant ( $K'$ ) and Curie temperature of PL15T as a function of frequency.....84
Table 14	The maximum dielectric constant ( $K'$ ) and Curie temperature of PC15T as a function of frequency.....84
Table 15	A summary of the average remanent polarization ( $P_r$ ), Coercive field ( $E_c$ ) measuring at 35 kV/cm., dielectric constant ( $K'$ ), dielectric loss (D) measuring at 1 kHz, and Curie temperature ( $T_c$ ) of $Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ specimens sintered at 1200°C for 2 hrs.....96
Table 16	A summary of the average remanent polarization ( $P_r$ ), Coercive field ( $E_c$ ) measured at 35 kV/cm., dielectric constant ( $K'$ ), dielectric loss (D) measured at 1 kHz, and Curie temperature ( $T_c$ ) ( S.D. = standard deviation ) of $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$ specimens sintered at 1200°C for 2 hrs.....97

## LIST OF FIGURES

	Page
Fig.1 A classification scheme of the 32 crystallographic point groups in relation to ferroelectric properties <sup>(4,5)</sup> .....	6
Fig.2 Hysteresis loop behavior for typical ferroelectric ceramic showing important properties. $P_r$ , remanent polarization; $P_s$ , spontaneous polarization; $E_c$ coercive field.....	7
Fig. 3 A series of P-E response of a ferroelectric showing : ( a ) linear dielectric; ( b ) linear resistor; ( c ) lossy capacitor ; ( d ) nonlinear ferroelectric and ( e ) increasing the electric field extends the P-E hysteresis loop, ultimately to breakdown.....	8
Fig. 4 The perovskite structure of $BaTiO_3$ (after Moulson and Herbert <sup>(5)</sup> ).....	12
Fig. 5 Change in lattice constants of $PbTiO_3$ versus temperature ( after Jaffe et al. <sup>(7)</sup> ).....	12
Fig. 6 Temperature dependence of the lattice volume of $PbTiO_3$ (after Y. Uesu et al. <sup>(17)</sup> ).....	13
Fig. 7 $PbO-TiO_2$ phase diagram (after Jaffe et al. <sup>(7)</sup> ).....	13

Fig. 8 Phase diagram of the $\text{PbTiO}_3$ - $\text{CaTiO}_3$ solid solution (after Ikeda <sup>(48)</sup> ).....	18
Fig. 9 Lattice spacing of $\text{PbTiO}_3$ - $\text{CaTiO}_3$ system at room temperature (after Sawaguchi et al. <sup>(34)</sup> ).....	19
Fig.10 Dielectric constant vs. temperature curve for $\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{TiO}_3$ . ( a ) Specimen measured immediately after cooling and, ( b ) measured after aging 7 days at room temperature. (after Sawaguchi et al. <sup>(38)</sup> ).....	19
Fig. 11 The scheme of calcination profile.....	32
Fig. 12 The scheme of sintering profile.....	32
Fig. 13 The scheme for the preparation of $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ ceramic.....	33
Fig.14 Sample holder for the capacitance and dissipation factor measurement .....	41
Fig. 15 The scheme of apparatus used for the capacitance and dissipation factor measurement.....	41
Fig. 16 The Sawyer Tower circuit .....	43
Fig. 17 The Virtual Ground Mode circuit.....	43

- Fig. 18 X-ray diffraction patterns of PL5T (5 gms) powder before  
and after calcined at 300°C to 800°C for 1 hr.....45
- Fig. 19 X-ray diffraction patterns of PL5T (50 gms) calcined  
at (a) 750°C for 2 hrs, (b) 800°C for 2 hrs and  
(c) 800°C for 1 hr.....46
- Fig. 20 X-ray diffraction patterns of PC5T (50 gms) calcined  
at (a) 750°C, (b) 800°C and (c) 850°C for 2 hrs.....47
- Fig. 21 SEM micrographs of the PLT compositions sintered at  
1200°C for 2 hrs : (a) PL5T ; (b) PL10T ; (c) PL15T  
and (d) PL20T at ( $\times 10,000$ ).....55
- Fig. 22 SEM micrographs of PLT compositions sintered at  
1200°C for 2 hrs : (a) PL5T ( $\times 20,000$ ) ; (b) PL10T ( $\times 3,500$ )  
; (c) PL15T ( $\times 3,500$ ) and (d) PL20T ( $\times 3,500$ ).....57
- Fig. 23 SEM micrographs of PCT compositions sintered at  
1200°C for 2 hrs: (a) PC15T ( $\times 150$ ) ; (b) PC20T ( $\times 150$ )  
and (c) PC30T ( $\times 1,000$ ).....59

- Fig. 24 SEM micrographs of PCT compositions sintered at 1200°C for 2 hrs of (a) PC15T (×500) , (b) PC20T (×500) and (c) PC30T (×3,500).....61
- Fig. 25 X-ray diffraction patterns of  $Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$  (  $x = 0.05 , 0.10 , 0.15 , 0.20$  ) powder calcined at 750°C for 2 hrs.....65
- Fig. 26 X-ray diffraction patterns of ; ( a ) PL20T, (b) PbO and (c)  $TiO_2$ .....66
- Fig. 27 DTA traces of PL20T powder; ( a ) before calcination ( b ) after calcination at 750°C for 2 hrs using a heating rate of 2°C/min.....67
- Fig. 28 X-ray diffraction pattern of PL20T powder calcined at 750°C for 2 hrs and PL20T pellet sintered at 1200°C for 2 hrs.....68
- Fig.29 Lattice parameters and c/a ratios for sintered specimens of PLT compositions .....70
- Fig.30 Lattice parameters and c/a ratios for calcined powder of PLT compositions.....70
- Fig 31 X-ray diffraction patterns of  $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$  (  $x = 0.05 , 0.10 , 0.15 , 0.20$  and  $0.30$  ) powder calcined at 800°C for 2 hrs.....71



- Fig 32 X-ray diffraction patterns of PC30T and  $\text{CaTiO}_3$ .....72
- Fig 33 X-ray diffraction patterns of PC30T powder calcined at  $800^\circ\text{C}$   
for 2 hrs and PC30T pellet sintered at  $1200^\circ\text{C}$  for 2 hrs.....73
- Fig.34 Lattice parameters and c/a ratios for calcined powder  
of PCT compositions.....74
- Fig.35 The dielectric constant ( $K'$ ) and dielectric loss (D) as a function  
of  $\text{La}^{3+}$  content of  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  measured at 1 kHz.....77
- Fig 36 Dielectric constant ( $K'$ ) and dielectric loss (D) vs frequencies  
of PL5T composition sintered at  $1200^\circ\text{C}$  for 2 hrs.....77
- Fig. 37 Dielectric constant ( $K'$ ) and dielectric loss (D) vs frequencies  
of PL10T composition sintered at  $1200^\circ\text{C}$  for 2 hrs .....78
- Fig. 38 Dielectric constant ( $K'$ ) and dielectric loss (D) vs frequencies of  
PL15T composition sintered at  $1200^\circ\text{C}$  for 2 hrs.....78
- Fig 39 Dielectric constant ( $K'$ ) and dielectric loss (D) of PL20T  
composition sintered at  $1200^\circ\text{C}$  for 2 hrs. as a function  
of frequency (1, 10, 100 kHz).....79

- Fig.40 The dielectric constant ( $K'$ ) and dielectric loss (D) of  $\text{Ca}^{2+}$  content of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  measured at 1 kHz.....80
- Fig 41 Dielectric constant ( $K'$ ) and dielectric loss (D) vs frequencies of PC15T composition sintered at  $1200^\circ\text{C}$  for 2 hrs.....80
- Fig 42 Dielectric constant ( $K'$ ) and dielectric loss (D) vs frequencies of PC20T composition sintered at  $1200^\circ\text{C}$  for 2 hrs.....81
- Fig. 43 Dielectric constant ( $K'$ ) and dielectric loss (D) vs frequencies of PC30T composition sintered at  $1200^\circ\text{C}$  for 2 hrs.....81
- Fig.44 Temperature dependence of the dielectric constant vs frequencies of PL15T composition sintered at  $1200^\circ\text{C}$  for 2 hrs.....85
- Fig. 45 Temperature dependence of the dielectric loss (D) vs frequencies of PL15T composition sintered at  $1200^\circ\text{C}$  for 2 hrs.....85
- Fig.46 Temperature dependence of the dielectric constant ( $K'$ ) vs frequencies of PC15T sintered at  $1200^\circ\text{C}$  for 2 hrs.....86
- Fig.47 Temperature dependence of the dielectric loss (D) vs frequencies of PC15T sintered at  $1200^\circ\text{C}$  for 2 hrs.....86

- Fig.48 P-E hysteresis loop of PL5T composition sintered at 1200°C for 2 hrs  
measured at 35 kV / cm at room temperature.....90
- Fig. 49 P-E hysteresis loop of PL10T composition sintered at 1200°C for 2 hrs  
measured at 35 kV / cm at room temperature.....90
- Fig. 50 P-E hysteresis loop of PL15T composition sintered at 1200°C for 2 hrs  
measured at 35 kV / cm at room temperature.....91
- Fig. 51 P-E hysteresis loop of PL20T composition sintered at 1200°C for 2 hrs  
measured at 35 kV/cm at room temperature.....91
- Fig. 52 Variation in remanent polarization ( $P_r$ ), as a function of  
 $\text{La}^{3+}$  content for  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$  specimens (measured at  
an applied field of 35 kV/cm at room temperature).....92
- Fig. 53 Variation in coercive field ( $E_c$ ), as a function of  $\text{Ca}^{2+}$  content  
for  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  specimens (measured at an applied field of  
35 kV/cm at room temperature).....92
- Fig. 54 P-E hysteresis loop of PC15T sintered at 1200°C for 2 hrs  
measured at 35 kV/cm at room temperature.....93

- Fig. 55 P-E hysteresis loop of PC20T sintered at 1200°C for 2 hrs  
measured at 35 kV / cm at room temperature.....93
- Fig. 56 P-E hysteresis loop of PC30T sintered at 1200°C for 2 hrs  
measured at 35 kV / cm at room temperature.....94
- Fig. 57 Variation in remanent polarization ( $P_r$ ), as a function of  
 $\text{Ca}^{2+}$  content for  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  specimens (measured at  
an applied field of 35 kV/cm at room temperature).....95
- Fig. 58 Variation in coercive field ( $E_c$ ), as a function of  $\text{Ca}^{2+}$  content  
for  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  specimens (measured at an applied field of  
35 kV/cm at room temperature).....95