

سنتز نانوذرات باریم تیتانات با درجه بلورینگی بالا به روش هیدروترمال

صاحبعلی منافی^۱، مجتبی جعفریان^۲

۱- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه فنی و مهندسی، شاهرود، ایران

۲- محقق، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه فنی و مهندسی، شاهرود، ایران

* ali_manafi2005@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۱/۰۶/۱۳، تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۰/۰۷)

چکیده

در این پژوهش، سنتز نانوذرات باریم تیتانات به روش هیدروترمال با درجه بلورینگی بالا انجام شد. بررسی فازی، مورفولوژی ذرات و دانه‌های پودر باریم تیتانات حاصل، به ترتیب بوسیله آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس تایید کننده تشکیل فاز باریم تیتانات با بلورینگی بالا می‌باشد. هم‌چنین طبق تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری بلورینگی بالا و هم‌چنین نانوذره بودن پودر سنتز شده به خوبی قابل مشاهده است. نتایج نشان داد که دمای بهینه جهت سنتز باریم تیتانات از پیش ماده‌هایی همچون $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و TiO_2 برابر با 180°C به مدت ۳ ساعت با pH ۱۳/۶ می‌باشد. متوسط اندازه دانه باریم تیتانات سنتز شده با استفاده از رابطه شرر برابر با ۲۰ nm محاسبه شد. هم‌چنین طبق بررسی‌های انجام شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری، اندازه دانه در محدوده ۳۰-۴۰ nm تقریب زده شد که با مقدار بدست آمده توسط رابطه شرر تا حدودی مطابقت دارد.

واژه‌های کلیدی:

بلورینگی، باریم تیتانات، نانوذرات، هیدروترمال.

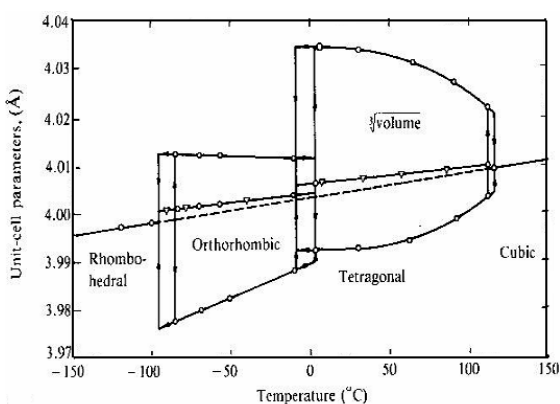
۱- مقدمه

همسایگی هشت وجهی است. یون‌های باریم و اکسیژن با هم یک شبکه مکعبی مرکز سطح‌دار می‌سازند و یون‌های تیتانیم در موقعیت‌های هشت وجهی قرار می‌گیرند. شکل (۱) نشان دهنده موقعیت یون‌ها در ساختار باریم تیتانات می‌باشد [۲]. BaTiO_3 یکی از پرکاربردترین مواد برای کاربردهای فروالکترونیک و دی‌الکترونیک است. به عنوان مثال به عنوان ماده اصلی در سنسورها، محرک‌های الکترونیک، هیترهای خود کنترل شونده،

از زمان کشف تیتانات باریم (BaTiO_3) به عنوان یک ماده فروالکترونیک باثابت عایق بالا در سال ۱۹۴۳، مواد سرامیکی که برپایه آن قرار دارد توسعه زیادی پیدا کرده است. این ترکیب دارای ساختار پروسکایت بوده و علت این نامگذاری، تشابه ساختاری آن با مینرال پروسکایت CaTiO_3 است [۱]. در این ساختار یون‌های باریم توسط ۱۲ همسایه درجه اول اکسیژن احاطه شده‌اند و هر یون تیتانیم نیز دارای شش یون اکسیژن در

کاهش هر چه بیشتر هزینه آن‌ها صورت گرفته، گرایش به سمت نانوذرات بویژه در صنایع الکترونیک را افزایش داده است.

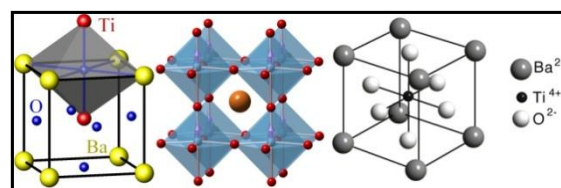
در سال‌های اخیر خازن‌های تراشه سرامیکی چندلایه (Multilayer ceramic chip capacitors: MLCCs) مرتباً کوچک و کوچک‌تر شده‌اند. برای رسیدن به ظرفیت‌های بالاتر در اندازه‌های کوچک‌تر، نیاز است در حالی که تعداد کل لایه‌های فعال افزایش می‌یابد، ضخامت لایه دی‌الکتریک بیش از پیش کاهش یابد که دستیابی به این امر نیازمند کاهش اندازه لایه دی‌الکتریک همراه با افزایش ثابت دی‌الکتریک آن است [۹]. بررسی‌ها نشان داده است که نانوذرات $BaTiO_3$ که خاصیت فروالکتریکی دارند می‌توانند تا ۴۰٪ ثابت دی‌الکتریک بالاتری نشان دهند. تیتانات باریم اولین سرامیک پیزوالکتریک توسعه یافته می‌باشد و هنوز هم در گستره وسیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد. همان‌طور که در شکل (۲) ملاحظه می‌شود ابعاد پارامتر شبکه تیتانات باریم با دما به علت تغییر اکتاهدرال TiO_6 تغییر می‌کند، زیرا اکتاهدرال‌های تعریف شده با هم جفت می‌شوند [۱۰].



شکل (۲): پارامترهای شبکه $BaTiO_3$ به صورت تابعی از دما [۱۰].

در اینصورت یک پلاریزاسیون خود به خودی خیلی بزرگ وجود دارد، که سبب افزایش ضریب دی‌الکتریک می‌شود و در دماهای بالا به ضریب دی‌الکتریک وابسته است. همان‌طور که در شکل (۳) نشان داده شده است [۱۱].

تجهیزات تهویه هوا و غیره کاربرد دارد [۳].



شکل (۱): موقعیت‌های یونی در ساختار باریم تیتانات [۲].

استفاده از مواد با ثابت عایق بالا این اجازه را می‌دهد تا خازن‌هایی با ظرفیت بالا و ابعاد کوچک‌تر ساخته شود. ظرفیت خازن‌ها را می‌توان با استفاده از خازن‌های چند لایه افزایش داد. استفاده از خازن‌های چند لایه با عایق سرامیک تیتانات باریم، ظرفیت آن‌ها را به شدت افزایش می‌دهد. امروزه این خازن‌ها با حجم کمتر از 1cm^3 دارای ظرفیتی بالاتر از 1pF در دسترس است. جانشین کردن بعضی افزودنی‌ها به جای باریم و یا تیتانات نیز می‌تواند ثابت عایق را نسبت به خالص‌تینز افزایش دهد. خازن‌های چند لایه که گاهی به عنوان تراشه خازن‌ها (Chip Capacitors) نامیده می‌شوند با ابعاد بسیار کوچک‌تر تمام بردهای الکترونیکی که کاربرد می‌شوند [۴]. خانواده پروسکایت شامل بسیاری از تیتانات‌ها بوده که کاربردهای الکترو سرامیکی مختلفی از قبیل الکترونیک، الکتریکی-نوری و کاربردهای الکترو مکانیکی را دارا می‌باشند. تیتانات باریم با ساختار پروسکایت یک ماده فروالکتریک با ثابت دی‌الکتریک بالا گستره وسیعی در ساخت اجزای الکترونیکی مانند خازن‌های چند لایه، ترمیستورهای برق، سنسورهای پیزوالکتریک و انواع ابزارهای الکتریکی و نوری دارد. به دلیل افزایش تقاضای بشریت، ویژگی‌های دی‌الکتریک (اساساً غیر هادی) مواد سرامیکی به سرعت در حال افزایش هستند [۵]. در عین حال بشر برای کاهش اندازه دستگاه‌های ارتباطی به کوچک‌ترین و سبک‌ترین حالت ممکن تلاش می‌کند. به سبب این تمایل مواد با ثابت دی‌الکتریک بالا مانند تیتانات باریم امروزه در بین مواد سرامیکی از اهمیت زیادی برخوردار شده‌اند [۶-۸]. تلاش‌هایی که اخیراً برای مینیاتوری کردن ابزارها و بهینه کردن حجمی و

مخلوط نمودن $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ با TiO_2 شرکت مرک در آب مقطر در مقادیر مختلف استفاده شد.

هم‌چنین در تمامی نمونه‌ها به مقدار ۱/۵ گرم از سورفکتانت Dolapix ET85 به عنوان پراکنده‌ساز استفاده شد و pH محلول با افزودن ۴ KOH مولار، به مقادیر مورد نظر رسانده شد، در نهایت حجم محلول کلئیدی سفید رنگ تولید شده با اضافه نمودن آب مقطر به مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد. سپس ۷۵ میلی‌لیتر از محلول کلئیدی جدا و در ظرف تفلون با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتری اتوکلاو ریخته شده و در دمای 180°C به مدت ۳ ساعت در درون کوره قرار داده شد. بعد از گذشت مدت زمان ذکر شده، محلول به طور آهسته‌تاما دمای محیط سرد گردید. سپس نمونه حاصل از کاغذ صافی عبور داده و با آب مقطر چندین بار شستشو داده شد و سرانجام در دمای 120°C به مدت ۶ ساعت در آن قرار داده شد تا جامد باقی‌مانده بر روی کاغذ صافی به صورت پودر کاملاً خشک درآید. مواد اولیه مورد استفاده جهت سنتز تیتانات باریم در جدول ۱ آورده شده است.

جدول (۱): مواد اولیه و pH مناسب برای سنتز باریم‌تیتانات.

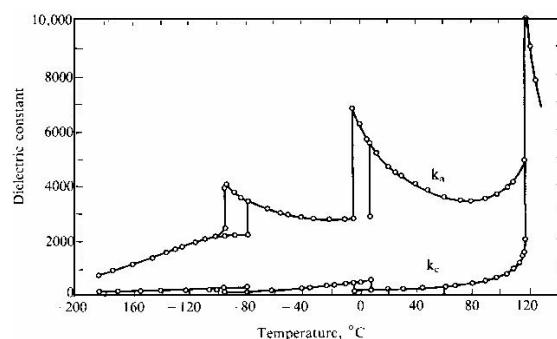
نمونه	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)	Anatase (g)	H_2O (cc)	pH
BTO 1	۷/۳۳	۱/۸۹۵	۲۰	۱۳/۶

در نهایت به جهت بررسی مورفولوژی پودر از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت Oxford مدل Stereo Scan S360 و میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل FEG Philips CM 200 نیز استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی فازی

شکل (۴) نشان دهنده نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس از نمونه سنتز شده می‌باشد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود تمامی پیک‌ها مربوط به ترکیب تک فاز تیتانات باریم می‌باشد. شدت بالای پیک‌ها نشان از بلورینگی بالای پودر تولیدی خواهد بود. نمونه سنتز شده با پیک‌های الگوی مرجع به شماره کارت



شکل (۳): ضرایب دی‌الکتریک BaTiO_3 به صورت تابعی از دما [۱۱].

روش‌های متعددی برای سنتز BaTiO_3 وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به روش‌های حالت جامد، روش‌های شیمیایی تر شامل هم‌رسوبی، هیدروترمال و سل-ژل اشاره کرد. مشکل عمده روش‌هایی همچون حالت جامد، عدم همگنی مناسب و نیاز به دماهای بالا جهت سنتز ترکیب می‌باشد. در روش می‌توان سل-ژل مشکلاتی از جمله احتمال آگلومره شدن پودر نهایی اشاره کرد که البته این مشکل با افزودن فعال‌سازهای سطح به سل تا حد زیادی برطرف می‌شود اما هزینه بالای این فعال‌سازها از یکسو و زمان بردن سنتز سل-ژل معیبه هستند که باید به آن‌ها اشاره کرد. روش هیدروترمال به دلیل مزایای فراوان مانند دمای پایین واکنش نسبت به برخی روش‌ها مانند واکنش حالت جامد و یا سنتز خود احتراقی، محصول خالص با توزیع اندازه ذره باریک و درجه آگلومره شدن پایین ذرات بدست آمده یکی از روش‌های ایده‌آل برای تولید اکثر پودرهای سرامیکی می‌باشد، همچنین نظر محیطی ملایم و بسیار مناسب برای تولید مواد پیشرفته (از تک بلور توده‌ای تا ذرات خیلی ریز و در نهایت نانوبلور یا نانوذرات) است [۱۲-۲۰].

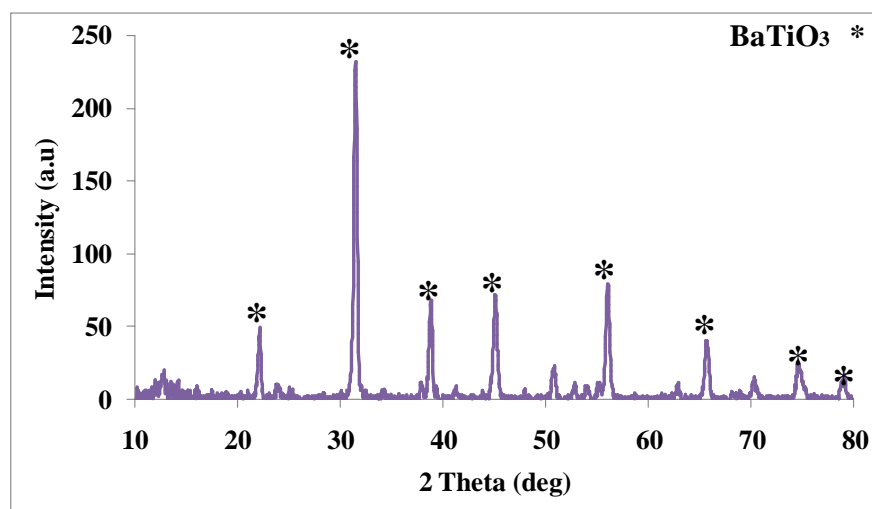
فرآیندهای بدون ضایعات، آینده تولید مواد از لحاظ شرایط محیطی ملایم خواهند بود، بدون اینکه منجر به گرمی زمین شوند. در این پژوهش نانوذرات باریم تیتانات با بلورینگی بالا با استفاده از روش هیدروترمال سنتز گردید.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، به منظور سنتز باریم تیتانات از محلول حاصل از

مکانیزم‌های ارائه شده عبارتند از [۱۵-۱۸]: واکنش ذرات TiO_2 با باریم محلول و تشکیل لایه پیوسته‌ای از باریم تیتانات می‌باشد که این فرآیند با نفوذ باریم به لایه تشکیل شده و واکنش آن با TiO_2 موجود در مرکز این لایه، تا اتمام TiO_2 ادامه می‌یابد.

۰۲۱۲-۰۷۵-۰۱ مربوط به ترکیب تیتانات باریم با ساختار کریستالی مکعبی مقایسه شد و تطابق کاملی بین الگوهای پراش حاصل شد. از مکانیزم‌های تشکیل باریم تیتانات در روش هیدروترمال طبق بررسی‌های انجام شده دو مورد از محتمل‌ترین



شکل (۴): الگوی XRD از نمونه باریم تیتانات سنتز شده به روش هیدروترمال.

تیتانات باریم سنتز شده به روش هیدروترمال را نشان می‌دهد. تصاویر (۵-الف، ۵-ب، ۵-ج و ۵-د) به ترتیب در بزرگنمایی‌های ۱۰۰۰۰، ۱۰۰۰۰، ۲۰۰۰۰ و ۲۵۰۰۰ برابر تهیه شده‌اند. با توجه به تصاویر (۵-الف، ۵-ب، ۵-ج) ملاحظه می‌شود که پودر حاصل از توزیع نسبتاً یکنواختی برخوردار بوده هم‌چنین در تصویر (۵-د)، در برخی نقاط، پودر حاصل به صورت ساختار هگزاگونال کریستالی شده که این حالت در بزرگنمایی‌های کمتر همچون تصویر (۵-ج) نیز قابل مشاهده می‌باشد. از طرفی با توجه به شدت پیک‌های الگوی پراش اشعه ایکس و تصاویر میکروسکوپی می‌توان به درجه کریستالی بالای پودر اشاره نمود. همان‌طور که مشخص است تیتانات باریم به عنوان یک ماده پروسکایت در نزدیکی نقطه کوری، $130^{\circ}C$ تحت گذار فازی از مکعبی به تتراگونال قرار می‌گیرد. فاز تتراگونال تنها فاز پایدار ترمودینامیکی ماده تیتانات باریم در دمای اتاق می‌باشد.

- مکانیزم انحلال- رسوب، طبق این مکانیزم که توسط اورامنکو و همکارانش ارائه شد [۱۵]، ذرات TiO_2 در اثر انحلال تشکیل کمپلکس‌های تیتانیوم هیدروکسید ($Ti(OH)^{n-}$) داده و سپس با یون‌های باریم در محلول وارد واکنش شده تا تیتانات باریم رسوب نماید، که این عمل یا بر روی بستر TiO_2 یا به طور مستقیم در حجم محلول بوقوع می‌پیوندد.

در حالت مورد بررسی در این پژوهش در رابطه با تولید باریم تیتانات می‌توان این احتمال را در نظر گرفت که جوانه‌های $BaTiO_3$ بواسطه جوانه‌زنی هتروژن در سطح ذرات TiO_2 تشکیل شده و جوانه‌زنی به صورت هموزن صورت نگرفته است. زیرا جوانه‌زنی هموزن نیازمند شرایط فوق‌اشباع می‌باشد. اندیس میلر دسته صفحات ایجاد کننده پراش در زوایای 2θ برابر با $\{200\}$ و $\{211\}$ می‌باشد.

۳-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی

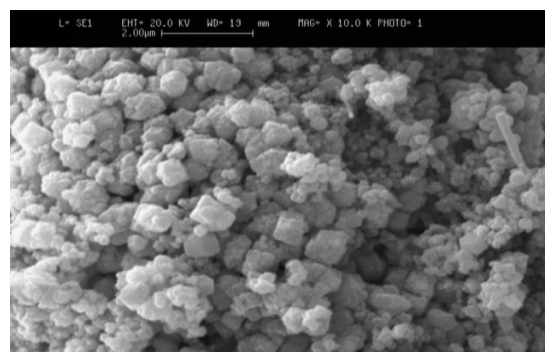
شکل (۵) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر

ساختار TiO_6 به صورت کامل در حالت تتراگونال تیتانات باریم با جابجایی یون Ti به اندازه 0.12 \AA به سمت مواضع اکتاهدراکسید و هم چنین جابجایی اکسیژن به میزان 0.03 \AA ، دچار اعوجاج می شود. با این حال، در نانوکریستال های تیتانات باریم اعوجاج ساختار TiO_6 بواسطه سرد نمودن نمونه از دمای کوری منجر به گذار فازی از مکعبی به تتراگونال نمی شود. چرا که نانوکریستال ها آنقدر کوچک می باشند که عیوب ساختاری در ذرات مانع تکمیل شدن گذار ساختاری می شود، که در نتیجه این عمل، منجر به کرنش های زیاد در کریستال ها می شود. این کرنش های داخلی با توجه به تغییر شکل از مکعبی به تتراگونال، نشان دهنده مقدار کمی از قابلیت تتراگونال شدن در نانوکریستال می باشد. از آنجایی که کرنش های بالایی در نانوکریستال ها وجود دارد، اعوجاج از ساختار مکعبی رخ می دهد ولی منجر به اعوجاج کلی در ساختار تتراگونال نمی شود. این کرنش ها بواسطه عیوب نانوذرات تیتانات باریم، در حین سنتز به روش هیدروترمال شکل می گیرند [۲۱-۲۳]. ویکناندان و کوتی پیشنهاد دادند که کرنش موجود در کریستال ها مربوط به عیوب نقطه ای در شبکه می باشد [۲۴].

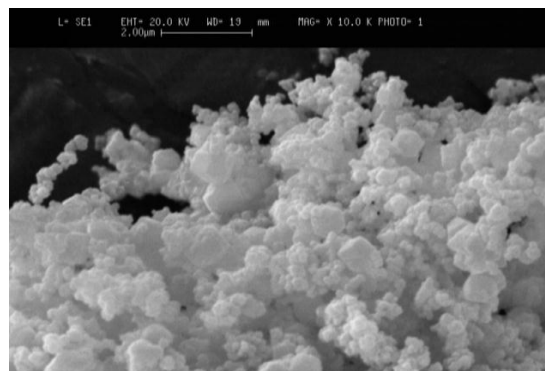
نتایج نشان می دهند که نانوذرات سنتز شده در روش هیدروترمال بدون نیاز به انجام اصلاح سطحی دارای درجه بلورینگی بالایی هستند. با توجه به بلورینگی بالای پودر سنتز شده می تواند در ساخت اجزای الکترونیکی مانند خازن های چندلایه (MLCs)، رزیستورهای برق (PTC)، سنسورهای پیزوالکتریک و عنصر پلی الکتریک صفحه الکترو لومینسانس بکار رود.

۳-۳- میکروسکوپ الکترونی عبوری

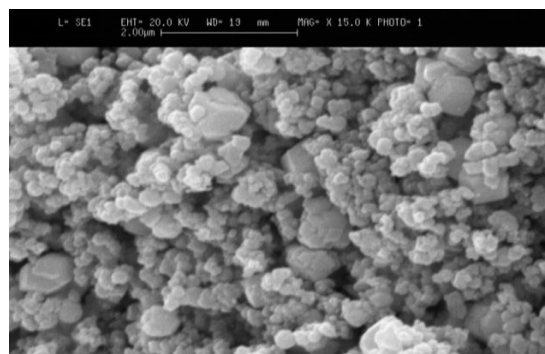
شکل (۶) نشان دهنده تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری پودر باریم تیتانات سنتز شده می باشد. همانطور که ملاحظه می شود طبق مقیاس تعریف شده اندازه دانه ها در محدوده $30-40 \text{ nm}$ بوده، از طرفی با توجه به مورفولوژی دانه ها چندوجهی کریستالی شدن آن ها قابل مشاهده می باشد و این مسئله نیز تایید کننده درجه کریستالینیتی بالای پودر تولیدی خواهد بود. هم چنین اندازه دانه با استفاده از رابطه شرر (رابطه ۱)



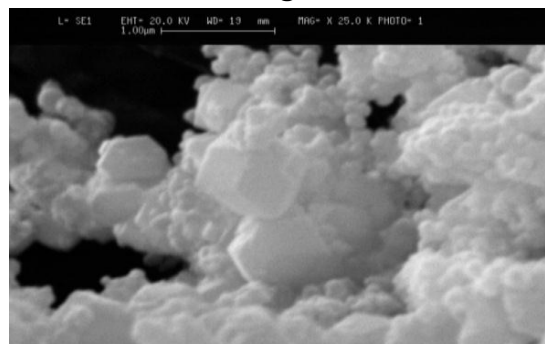
الف



ب



ج



د

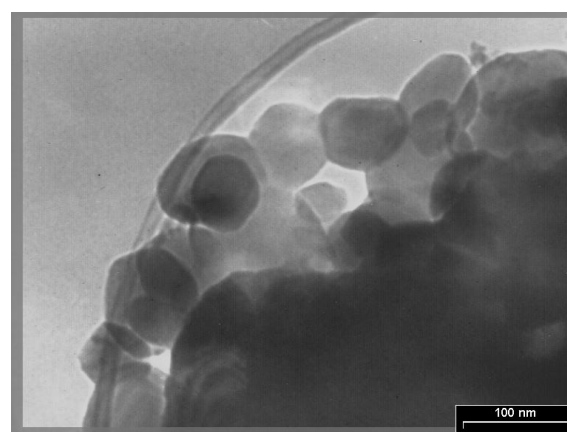
شکل (۵): تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر باریم تیتانات: (الف) بزرگنمایی $10,000X$ ، (ب) بزرگنمایی $10,000X$ ، (ج) بزرگنمایی $25,000X$ و (د) بزرگنمایی $25,000X$.

نیز محاسبه شد.

مقاومت و یژه بالایی می شوند از طرفی این اثر به شدت تحت تاثیر ناخالصی ها و فرآیند تولید است که با توجه به بلورینگی بالای ترکیب سنتز شده کارایی آنرا بهبود خواهد بخشید.

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad (1)$$

که در این رابطه D اندازه کریستالیت ها برحسب nm، λ (۰/۱۵۴ nm) طول موج اشعه ایکس برحسب nm، B پهنای پیک در نصف شدت بیشینه برحسب رادیان و θ زاویه پراش برحسب درجه می باشند. طبق محاسبات صورت گرفته متوسط اندازه دانه برابر با ۲۰ nm محاسبه شد که با توجه به تصویر تهیه شده توسط TEM این مقدار قابل تایید خواهد بود.



شکل (۶): تصویر تهیه شده توسط TEM از پودر باریم تیتانات سنتز شده به روش هیدروترمال.

۵- مراجع

- [1] H. Naghib-zadeh, C. Glitzky, W. Oesterle, T. Rabe, "Low Temperature Sintering of Barium Titanate Based Ceramics With High Dielectric Constant for LTCC Applications", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 31, pp. 589-596, 2011.
- [2] Pavel Ctibor, Helene Ageorges, J. Sedlacek, R. Ctvrtlik, "Ceramics International", Vol. 36, pp. 2155-2162, 2010.
- [3] H.A. Avila, L.A. Ramajo, M.M. Reboredo, M.S. Castro, R. Parra, "Hydrothermal Synthesis of BaTiO₃ from Different Ti-Precursors and Microstructural and Electrical Properties of Sintered Samples With Submicrometric Grain Size", Ceramics International, Vol. 37, pp. 2383-2390, 2011.
- [4] H. Hayashi, T. Noguchi, N.M. Islam, Y. Hakuta, Y. Imai, N. Ueno, "Hydrothermal Synthesis of BaTiO₃ Nanoparticles Using a Supercritical Continuous Flow Reaction System", Journal of Crystal Growth, Vol. 312, pp. 1968-1972, 2010.
- [5] Y. Xie, S. Yin, T. Hashimoto, Y. Tokano, A. Sasaki, T. Sato, "Low Temperature Synthesis of Tetragonal BaTiO₃ by a Novel Composite-Hydroxide-Mediated Approach and its Dielectric Properties", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 30, pp. 699-704, 2010.
- [6] M. Zeng, "Surface Reaction Characteristics at Low Temperature Synthesis BaTiO₃ Particles by Barium Hydroxide Aqueous Solution and Titanium Tetraisopropoxide", Applied Surface Science, Vol. 257, pp. 6636-6643, 2011.
- [7] S.K. Manik, S.K. Pradhan, M. Pal, "Nanocrystalline CaTiO₃ Prepared by Soft-Chemical Route", Physica E, Vol. 25, pp. 421-424, 2005.
- [8] T. Tsumura, K. Matsuoka, M. Toyoda, "Formation and Annealing of BaTiO₃ and SrTiO₃ Nanoparticles in KOH Solution", Journal of Materials Science & Technology, Vol. 26, pp. 33-38, 2010.
- [9] S. Yoon, J. Dornseiffer, Y. Xiong, D. Gruner, Z. Shen, S. Iwaya, C. Pithan, R. Waser, "Spark Plasma Sintering of Nanocrystalline BaTiO₃ Powders: Consolidation Behavior and Dielectric Characteristics", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 31, pp. 1723-1731, 2011.
- [10] R. Velchuri, B. Vijaya Kumar, V. Rama Devi, G. Prasad, M. Vithal, "Solid State Metathesis Synthesis of BaTiO₃, PbTiO₃, K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ and Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃", Ceramics International, Vol. 36, pp. 1485-1489, 2010.
- [11] K. Yasui, T. Tuziuti, K. Kato, "Numerical Simulations of Sonochemical Production of BaTiO₃ Nanoparticles", Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 18, pp. 1211-1217, 2011.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانوذرات باریم تیتانات با درجه بلورینگی بالا سنتز شد. نتایج الگوی پراش و هم چنین تصاویر میکروسکوپ های الکترونی روبشی و عبوری نیز تایید کننده بلورینگی بالای پودر تولیدی بودند. از مزایای استفاده از روش هیدروترمال به منظور سنتز این پودر می توان به دمای پایین سنتز، اندازه دانه یکنواخت و خلوص بالا اشاره کرد.

از این ترکیب می توان در زمینه ساخت قطعه هایی همچون PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistance) و NTCR (Negative Temperature Coefficient of Resistance) استفاده کرد، چرا که ترکیباتی همچون باریم تیتانات در محدوده های معینی از دما به طور ناگهانی دارای

- [18] X. Wei, "Hydrothermal Synthesis of BaTiO₃ Thin Films on Nanoporous TiO₂ Covered Ti Substrates", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 286, pp. 371-375, 2006.
- [19] A. Purwanto, W.N. Wang, I. Lenggoro, K. Okuyama, "Formation of BaTiO₃ Nanoparticles from an Aqueous Precursor by Flame-Assisted Spray Pyrolysis", Vol. 27, pp. 4489-4497, 2007.
- [20] M. Atashfaraz, M. Shariaty-Niassar, S. Ohara, K. Minami, M. Umetsu, T. Naka, T. Adschiri, "Effect of Titanium Dioxide Solubility on the Formation of BaTiO₃ Nanoparticles in Supercritical Water, Fluid Phase Equilibria", Vol. 257, pp. 233-237, 2007.
- [21] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2nd Edition, Wiley, New York, p. 969, 1976.
- [22] B. Jaffe, W.R. Cook Jr., H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, London and New York, p. 54, 1971.
- [23] L.L. Hench, J.K. West, "Principles of Electronic Ceramics", Wiley, New York, p. 246, 1990.
- [24] R. Viekanandan, T.R.N. Kutty, "Powder Tech.", Vol. 57, p. 181, 1989.
- [12] Y. He, T. Zhang, W. Zheng, R. Wang, X. Liu, Y. Xia, J. Zhao, "Humidity Sensing Properties of BaTiO₃ Nanofiber Prepared via Electrospinning", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 146, pp. 98-102, 2010.
- [13] E. Chavez, S. Fuentes, R.A. Zarate, L. Padilla-Campos, "Structural Analysis of Nanocrystalline BaTiO₃", *Journal of Molecular Structure*, Vol. 984, pp. 131-136, 2010.
- [14] K. Zhu, J. Qiu, K. Kajiyoshi, M. Takai, K. Yanagisawa, "Effect of Washing of Barium Titanate Powders Synthesized by Hydrothermal Method on Their Sinterability and Piezoelectric Properties", *Ceramics International*, Vol. 35, pp. 1947-1951, 2009.
- [15] L. Wen Chu, K. Niranjana Prakash, M.T. Tsai, I.N. Lin, "Dispersion of Nano-Sized BaTiO₃ Powders in Nonaqueous Suspension with Phosphate Ester and their Applications for MLCC", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 1205-1212, 2008.
- [16] P. Yu, B. Cui, Qizhen Shi, "Preparation and Characterization of BaTiO₃ Powders and Ceramics by Sol-Gel Process Using Oleic Acid as Surfactant", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 473, pp. 34-41, 2008.
- [17] W. Sun, C. Li, J. Li, W. Liu, "Microwave-Hydrothermal Synthesis of Tetragonal BaTiO₃ Under Various Conditions", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 97, pp. 481-487, 2006.