

# مطالعه و مشخصه‌یابی رفتار حرارتی و استحاله ژل به نانوذرات تیتانات باریم فرآوری شده از روش سل-ژل

روح اله عشیری<sup>۱\*</sup>، علی نعمتی<sup>۲</sup>

۱- مربی، گروه مهندسی و علم مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد دزفول، دزفول، ایران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

\*ro\_ashiri@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۵/۰۸/۱۳۹۲، تاریخ پذیرش: ۲۳/۰۹/۱۳۹۲)

## چکیده

در این تحقیق از یک روش سل-ژل اصلاح شده برای تهیه نانوذرات تیتانات باریم استفاده شد. آنالیز حرارتی ژل‌های خشک شده با چهار روش آنالیز DTA/TG، FT-IR، XRD و SEM صورت پذیرفت که هر کدام علاوه بر اطلاعات مشترک، اطلاعات مخصوص به خود را نیز فراهم می‌آورد. در حالت کلی می‌توان گفت که نتایج این چهار آنالیز از هماهنگی بسیار خوبی با هم برخوردار بود. در حین گرمایش ژل خشک با افزایش دما، در ابتدا خروج ترکیبات فرار و ظهور فاز آاناتاز و در ادامه تخریب ساختار ژل رخ می‌دهد و پس از این مرحله استحاله از حالت آمورف به کریستالی رخ داده و فازهای کربناتی ظاهر شده و در دماهای بالاتر نانوذرات تیتانات باریم فرآوری می‌شوند و در ادامه استحاله پلی‌مورفی تیتانات باریم رخ می‌دهد. نتایج بررسی‌های مختلف نشان می‌دهد که نانوذرات بسیار خالص تیتانات باریم در دما و زمان کمتری نسبت به تحقیقات مشابه و تنها با یک ساعت کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ °C فرآوری می‌شوند. نانوذرات فرآوری شده دارای خلوص بالا و گستره توزیع اندازه ذرات باریک اند و برای تولید اقتصادی مواد و دستگاه‌های پیشرفته مبتنی بر تیتانات باریم مناسب‌اند.

## واژه‌های کلیدی:

روش سل-ژل، نانوذرات تیتانات باریم، آنالیز حرارتی، کلسیناسیون.

## ۱- مقدمه

علاوه بر آن تیتانات باریم یکی از مهم‌ترین اجزا مدارهای مجتمع<sup>۲</sup> برای کاربردهای متنوع نظیر ردیاب‌های مادون قرمز<sup>۳</sup>، مبدل‌های پیزوالکتریک<sup>۴</sup> دستگاه‌های الکترواپتیک<sup>۵</sup>، حافظه‌های فروالکتریک<sup>۶</sup>، حسگرهای دمایی، رطوبت، گاز و... [۶-۷] می‌باشد.

پیشرفت‌های اخیر در دستگاه‌های الکترونیکی ساخته شده از تیتانات باریم نشان از یک روند پیوسته‌ی کوچک شدن و مینیاتوره شدن<sup>۷</sup> آنها داشته که به طور همزمان همراه با بهبود

تیتانات باریم یکی از مهمترین سرامیک‌های اکسیدی است که تحقیقات بسیاری بر روی آن انجام شده و هم اکنون نیز در حال انجام است. در توجیه این مطلب باید گفت که خواص متنوع و مطلوب، کاربردهای فراوان و روز افزون این ماده علت اصلی این حجم عظیم تحقیقات است. ضریب دی‌الکتریک بالا و همچنین تلفات الکتریکی کم تیتانات باریم سبب شده تا این ماده مهمترین ماده جهت ساخت خازن‌های سرامیکی خصوصاً برای ساخت خازن‌های چندلایه سرامیکی (MLCC)<sup>۱</sup> باشد [۱-۵].

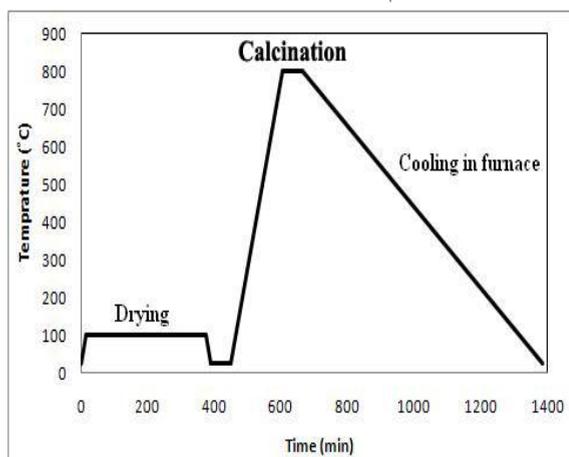
ندارند بنابراین برای رسیدن به ساختار کریستالی باید این محصولات را خشک و در ادامه کلسیناسیون نمود. در حین خشک کردن و کلسیناسیون فعل و انفعالات زیادی رخ می دهد که با خروج ترکیبات فرار با افزایش دما آغاز شده و با تکمیل این مرحله کم کم ساختار از حالت آمورف به کریستالی تبدیل می شود. در این مرحله ابتدا فازهای کربناتی بوجود می آیند و در ادامه با تجزیه ی آنها و خروج دی اکسید کربن و واکنش بین اجزاء، نانوذرات مورد نظر فرآوری می شوند. اتفاق دیگری که در دماهای بالاتر رخ می دهد استحاله پلی مورفی تیتانات باریم از ساختار مکعبی به تتراگونال است. بررسی این استحاله ها با انجام ارزیابی های مختلف کمک شایانی به طراحی می کند چراکه بررسی های ساختاری در دماهای مختلف در واقع منجر به نقشی عملیات حرارتی و پخت شده که با استفاده از این اطلاعات مهم و با مهندسی معکوس می توان به ساختار و اندازه ذرات مورد نظر رسید. از طرف دیگر خواص و کارایی دستگاه های سرامیکی بر پایه ی تیتانات باریم به ساختار کریستالی آن وابسته است. از آنجاییکه ساختار پودر حاصله وابسته به دما بوده لذا بررسی اثر دما در فرآوری از اهمیت بالایی برخوردار است.

در تحقیق حاضر سعی می شود که به بررسی رفتار حرارتی ژل-های تهیه شده پرداخته شود و از آنجا که کلسیناسیون منجر به تهیه پودر می شود، مورفولوژی و ساختار ذرات مورد بررسی و ارزیابی قرار گیرد. پودر نانو ساختار تیتانات باریم یکی از نیازهای مهم کشور در زمینه بومی سازی مواد پیشرفته بوده و تهیه این پودر در کشور می تواند منجر به رفع نیاز کشور از واردات این ماده مهم سرامیکی گردد. در تحقیق حاضر با استفاده از روشی اصلاح شده و جدید با دستکاری پروسه فرآوری بر اساس مبانی علمی فرآیند سل-ژل، نانو کریستال های ریزتر، در دما و زمان کمتر کلسیناسیون نسبت به تحقیقات مشابه فرآوری شده اند. در ادامه تغییرات ساختاری، خواص و مورفولوژی نانو کریستال های فرآوری شده مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. نتایج بررسی ها و مقایسه ها حاکی از برتری نسبی روش بکار گرفته شده نسبت به

کارآیی آنها می باشد [۷]. برای مینیاتوره کردن نیاز به کوچک سازی ابعاد<sup>۸</sup> مواد اولیه یا به بیان دیگر رسیدن به مواد با ساختار ریز می باشد [۸]. برای رسیدن به نیازهای بازار در خصوص مینیاتوره کردن خازن های چندلایه و نیز ساخت دستگاه های الکترونیکی میکرونی و نانویی قابل اطمینان، نانوذرات بسیار همگن تیتانات باریم نیاز است زیرا در این شرایط قابلیت سینترپذیری مناسب بوده و می توان به ریز ساختار که متشکل از دانه هایی با ابعاد نانو باشند، رسید.

به طور کلی دو روش عمده ی فرآوری شامل روش های سنتی و پیشرفته<sup>۹</sup> برای فرآوری نانوذرات تیتانات باریم وجود دارد. در روش سنتی تیتانات باریم از مخلوط کردن حالت جامد کربنات باریم و اکسید تیتانیم در دماهای بالا حدود  $1200^{\circ}\text{C}$  فرآوری می شود [۹]. تیتانات باریمی که از این طریق سنتز می شود، شامل غیریکنواختی هایی در اندازه ذرات بوده و شامل ذرات با ابعاد زیر میکرون<sup>۱۰</sup> نیز می باشد. گستره وسیع توزیع اندازه ذرات، فازهای چندگانه<sup>۱۱</sup>، وجود غیر قابل اجتناب غیر همگنی و وجود تخلخل و ناخالصی ها، تنها برخی از معایب روش های سنتی فرآوری تیتانات باریم می باشند. یکی از مهمترین عوامل تاثیر گذار در سنتز نانوذرات تیتانات باریم با خاصیت دی الکتریک منحصر به فرد، خلوص بسیار بالا می باشد. به همین دلیل است که روش های سنتی تا به حال برای فرآوری تیتانات باریم برای کاربردهای پیشرفته به طور گسترده بکار گرفته نشده اند. نیاز مبرم دستگاه های نانوالکتریکی به تیتانات باریم سبب شده که روش های پیشرفته و نو نظیر روش های شیمیایی [۱۰] برای تولید پودرهای نانومتری بسیار خالص به کار گرفته شوند. این التزامات و همچنین مزایایی نظیر دمای پایین پروسه سنتز، همگن بودن در مقیاس اتمی، کنترل ساده استکیومتری محصولات [۱۱] و عدم وجود آلودگی ها و ناخالصی ها در مواد سنتز شده [۴] منجر به استفاده از روش سل-ژل برای تولید نانوذرات شده است. در این فرآیند ابتدا یک سل تهیه شده و در ادامه این سل تبدیل به ژل می شود. به خاطر ماهیت فرآیند سل-ژل و واکنش های آن محصولات سل-ژل عمدتاً آمورف بوده و ساختار کریستالی

به مخلوط، هیدرولیز در سر تا سرمخلوط صورت می‌پذیرد که این واکنش، شروع واکنش‌های سل-ژل است. در حین کلیه مراحل تهیه سل، مخلوط با یک همزن مغناطیسی<sup>۱۷</sup> به شدت همزده می‌شد. حاصل این مراحل یک سل شفاف و بدون رنگ بود. پس از ژل شدن سل، ژل حاصله در دمای ۱۰۰°C خشک و سپس ژل خشک<sup>۱۸</sup> حاصله در دمای مختلف طبق شکل ۱ تحت عملیات کلسیناسون قرار می‌گرفت تا ژل خشک تبدیل به پودر نانومتری تیتانات باریم شود.



شکل (۱): روند خشک کردن و کلسیناسون ژل‌ها.

از مهم‌ترین روش‌های مشخصه‌یابی که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت می‌توان به روش‌های FT-IR، XRD، SEM، TEM اشاره کرد. با حرارت دادن سل‌های تهیه شده، سینتیک تجمع ذرات و ژل شدن سبب می‌شود که سل‌ها در زمان کمی به ژل تبدیل شوند و از آنجائیکه در صورت استفاده از سل برای آنالیز حرارتی در دمای نزدیک دمای جوش آب، امکان بیرون ریختن محتویات ظرف آنالیز و ایجاد خطا در نتایج وجود دارد، تصمیم گرفته شد که ابتدا ژل به مدت ۶ ساعت در دمای ۱۰۰°C خشک گردد و در ادامه تحت آنالیز حرارتی قرار گیرد. سعی شد فرآیندهای خشک کردن و پختن پودر با سرعت ۵°C/min صورت گیرد. در این آزمایش برای تعیین دمای کریستاله شدن ژل خشک، دمای استحاله‌ها و نیز میزان حذف مواد اولیه فرار و دمای حذف آنها از آنالیز DTA/TGA استفاده شد. برای انجام این آزمایش

روش‌های مشابه است و قابلیت‌های مناسبی برای تولید صنعتی و رفع نیاز کشور دارد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از یک روش سل-ژل استاتی اصلاح شده<sup>۱۲</sup> برای فرآوری تیتانات باریم استفاده شد. نگارنده در تحقیق قبلی خود از روشی مشابه برای تهیه پوشش‌های نانومتری اپتیکی استفاده نمودند [۱۲] که آن روش با اعمال اصلاحاتی برای فرآوری نانوذرات در تحقیق حاضر بکار گرفته شده است. در ابتدا سل با استفاده از مواد آغازگری نظیر اسید استیک گلاسیال<sup>۱۳</sup> (مرک با خلوص ۱۰۰ درصد)، استات باریم (مرک با خلوص بالاتر از ۹۹ درصد)، تترایزوپروپیل آلکوکسید (TTIP<sup>۱۴</sup> مرک با خلوص بیشتر از ۹۸ درصد)، ۲-پروپانول (مرک با خلوص بیشتر از ۹۹ درصد) و آب بدون یون<sup>۱۵</sup> تهیه شد. نسبت مولی مواد آغازگر سل که شامل اسید استیک، استات باریم، TTIP، ۲-پروپانول و آب بدون یون بود، به ترتیب برابر ۶، ۱، ۱، ۱۵۰ می‌باشد.

در این تحقیق از اسید استیک برای حل کردن استات باریم استفاده شد تا در اثر این انحلال یون‌های  $Ba^{2+}$  در محلول ایجاد شوند، TTIP هم حامل یون‌های  $Ti^{4+}$  می‌باشد. در این روش فرآوری از یک فرآیند جدید هیدرولیز (هیدرولیز دو مرحله-ای<sup>۱۶</sup>) استفاده گردید. روش تهیه سل که خود حاصل آزمایشات متعددی بود به این صورت است که ابتدا استات باریم در اسید استیک حل می‌شد که برای این انحلال، دمایی در حدود ۶۵°C نیاز است. پس از آنکه این انحلال به صورت کامل صورت گرفت محلول به دمای محیط آورده می‌شد. در ادامه TTIP به محلول اضافه می‌شد و مخلوط برای همگن شدن چند دقیقه‌ای هم زده می‌شد. پس از این مرحله دمای مخلوط به یک محدوده بحرانی در حدود ۲-۳°C آورده می‌شد و پس از آن ۲-پروپانول به مخلوط اضافه می‌شد تا فرآیند هیدرولیز جزیی شروع شود و نیز مانع از واکنش شدید TTIP و آب شود که در مرحله بعدی به مخلوط اضافه می‌شود. با افزودن آب بدون یون

خلاف تحقیقات قبلی هیچگونه ماده اصلاح کننده‌ای<sup>۲۲</sup> نظیر استیل استون استفاده نشد [۱۰ و ۱۳]. این شرایط تاثیر مهم و قابل توجهی در کاهش دما و زمان فرآوری محصول نهایی دارند. در خصوص چرایی استفاده هیدرولیز دو مرحله‌ای باید گفت TTIP به شدت به آب حساس بوده و در معرض آب با سرعت زیاد هیدرولیز می‌شود (واکنش ۱ را ببینید) و تشکیل رسوبات سفید رنگی می‌دهد که دارای ترکیب شیمیایی  $Ti(OH)_4$  می‌باشند.



اگر چنین اتفاقی در حین فرآوری رخ دهد به دلیل خروج یون  $Ti^{4+}$  از محلول دیگر  $BaTiO_3$  قابلیت تشکیل نخواهد داشت، لذا باید از تماس مستقیم TTIP با آب جلوگیری کرد. بر این اساس افزودن آب باید در آخرین مرحله تهیه سل انجام شود و این زمانی است که دیگر یونهای  $Ti^{4+}$  وارد محلول شده‌اند. به این دلیل در این روش تهیه سل، از یک فرآیند هیدرولیز دو مرحله‌ای استفاده شد به این ترتیب که پس از معرفی<sup>۲</sup> پروپانول به محلول اسیداستیک و استات باریم و TTIP، هیدرولیز جزئی رخ می‌دهد و تعداد زیادی از گروه‌های آلکوکسی به وسیله اسید استیک و الکل احاطه می‌شوند (واکنش‌های ۲ و ۳ را ببینید) و بدین ترتیب میل شدید الکوکسید برای واکنش با آب کنترل می‌شود.



پس از همگن شدن کل مخلوط، آب به آن افزوده می‌شود تا فرآیند هیدرولیز کامل گردد و واکنش‌های سل-ژل شروع شوند. در این مرحله دیگر رسوبی مشاهده نمی‌شود و می‌توان نتیجه گرفت که این روش با توجه به عدم خروج یونهای  $Ti^{4+}$  قابلیت کاربری برای تهیه و فرآوری تیتانات باریم را داراست. تفاوت دیگر این روش با روش‌های محققین دیگر این است که

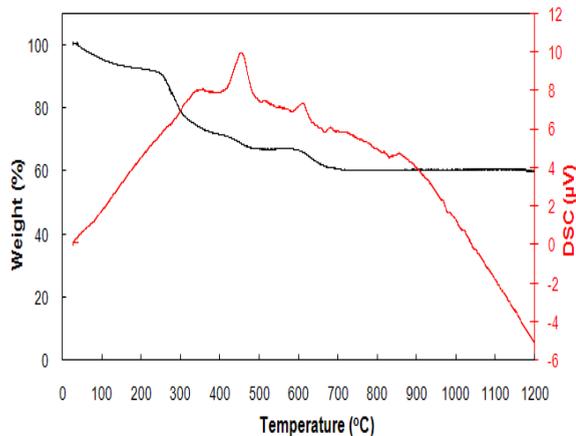
از یک دستگاه ساخت شرکت Rhomiric Scientific مدل STA 1500 استفاده شد که در آن سرعت حرارت‌دهی برابر  $5^\circ C/min$  بود و آنالیز در اتمسفر معمولی صورت گرفت که از بوتله پلاتینی با نمونه مرجع استاندارد آلومینا استفاده شد. برای اطلاع از وجود و نوع گروه‌های عاملی<sup>۱۹</sup> در ژل خشک از طیف-سنجی FT-IR استفاده شد که در این تحقیق، این ارزیابی با یک دستگاه طیف‌سنج هیئاچی<sup>۲۰</sup> مدل 3140 انجام شد. بررسی ساختار کریستالی، فازها و اندازه کریستالیت‌های موجود در پودر کلسینه شده از طریق آنالیز XRD با استفاده از یک دستگاه فیلیپس<sup>۲۱</sup> مدل PW3710 که با ولتاژ 40 kV و آمپراژ 30 mA کار می‌کرد، انجام گردید. همچنین در این آنالیز از تابش با طول موجی معادل Cu K $\alpha$ ، سرعت اسکن برابر ۱۰ درجه بر دقیقه در محدوده ۵-۷۵ درجه در دمای اتاق استفاده شد. بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات تهیه شده با استفاده از یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت فیلیپس با مدل Vega Tescan XL31 و یک عدد میکروسکوپ الکترونی عبوری ساخت شرکت فیلیپس مدل CM200 انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

در این قسمت نتایج مختلف به ترتیب آورده و درمورد چرایی آنها بحث می‌شود.

#### ۳-۱- اصلاح‌های اعمال شده در حین فرآوری

در این تحقیق با استفاده از یک روش سل-ژل اصلاح شده، نانوذرات تیتانات باریم در دمای پایین‌تر و زمان کمتر نسبت به تحقیقات قبلی فرآوری شدند. یکی از مهمترین دلایل رسیدن به این مهم به کارگیری روش نو برای فرآوری بود که در ادامه در خصوص چگونگی اصلاح و بهینه‌سازی‌ها و همچنین چرایی آنها بحث می‌شود. در مقایسه با بسیاری از تحقیقات قبلی [۱-۱۰ و ۱۱] در این تحقیق از یک روش هیدرولیز دو مرحله‌ای در دمای پایین استفاده شد. همچنین از نسبت‌های مولی کم اسیداستیک و الکل<sup>۲</sup> پروپانول و نسبت‌های مولی بالای آب استفاده گردید و بر



شکل (۲): آنالیز تجزیه حرارتی (DTA/TGA) ژل خشک.

الف) خروج آب موجود در ساختار ژل خشک و ترکیبات فرار، که این امر در دمای بین  $239^{\circ}\text{C}$ – $50^{\circ}\text{C}$  رخ می‌دهد و همراه با ۹ درصد کاهش وزن می‌باشد.

ب) تخریب شبکه ژل و خروج ترکیبات آلی آزاد شده و تجزیه استات‌ها و اکسیدشدن و تشکیل فازهای کربناتی که در دمای بین  $570^{\circ}\text{C}$ – $239^{\circ}\text{C}$  رخ می‌دهد و همراه با ۲۵ درصد کاهش وزن است. این استات‌ها در اثر استفاده از استات باریم و اسید استیک در ساختار ژل خشک وجود دارند.

ج) تجزیه حرارتی ترکیبات آلی و کربنات‌ها و تشکیل تیتانات باریم، که در محدوده‌ی دمایی  $783^{\circ}\text{C}$ – $570^{\circ}\text{C}$  صورت می‌گیرد و همراه با ۶ درصد کاهش وزن است. بعد از دمای  $783^{\circ}\text{C}$ ، دیگر کاهش وزنی مشاهده نمی‌شود. باید توجه داشت که تجزیه حرارتی فازهای استاتی منجر به تشکیل فازهای کربناتی می‌شود. فازهای کربناتی در دماهای بالاتر در اثر تجزیه و خروج گاز  $\text{CO}_2$  و واکنش با  $\text{TiO}_2$  تشکیل تیتانات باریم می‌دهند. در منحنی DSC، پیک در دمای  $453^{\circ}\text{C}$  مربوط به واکنش گرمای تخریب ساختار و شبکه ژل و آزاد شدن ترکیبات آلی می‌باشد و تشکیل فازهای کربناتی آمورف می‌باشد. پیک در دمای  $611^{\circ}\text{C}$  مربوط به یک واکنش گرمای می‌باشد که وابسته به کریستالی شدن ساختار و افزایش سطح پایداری ماده است، از اینرو همراه با آزاد شدن گرما می‌باشد. این کریستاله شدن با فازهای کربناتی آغاز می‌شود و با افزایش دما، خود فازهای

عملیات هیدرولیز در این جا در یک شرایط بحرانی صورت می‌پذیرد که این شرایط بحرانی شرایط نزدیک به دمای انجماد آب است. از آنجاییکه یکی از کلیدی‌ترین عوامل در تسریع واکنش‌های سل-ژل افزایش دما است، پس هرچه دما در حین انجام واکنش‌های سل-ژل پایین‌تر باشد، زنجیره‌های پلیمری-فلزی<sup>۲۳</sup> کوچکتری در مخلوط ایجاد می‌شوند. این زنجیره‌ها پس از خشک کردن و کلسیناسیون تبدیل به پودرهای نهایی می‌شوند. پس می‌توان ادعا نمود زنجیره‌های کوچکتر منجر به ریزتر شدن پودرهای حاصله می‌شود. پس می‌توان انتظار داشت که از یک چنین روشی پودرهای نانوساختار ریزتری نسبت به تحقیقات مشابه فرآوری شود. نتایج حاصله نیز مؤید این تحلیل می‌باشد.

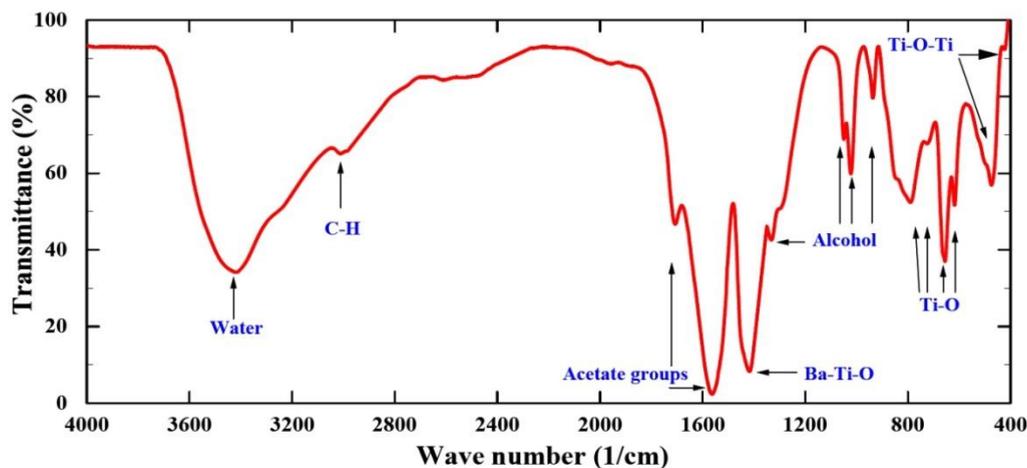
انتخاب بهینه مواد آغازگر و استفاده از نسبت‌های مولی بهینه آنها، اصلاح دیگری است که بر روش فرآوری محققین قبلی اعمال شد. از آنجاییکه مقدار ۲ پروپانول و اسید استیک استفاده شده در این تحقیق بسیار کمتر از تحقیق‌های قبلی است [۶۲] و از اصلاح کننده‌ای نظیر استیل استون نیز استفاده نشده، هزینه فرآوری به شدت کاهش می‌یابد. فرآوری سریع، یکی دیگر از مزایای این روش اصلاح شده می‌باشد چرا که برخلاف روش‌های سایر محققین سل تنها در ظرف ۹۰ دقیقه تهیه می‌شد ولی محققین قبلی بیشتر از ۸ ساعت صرف تهیه سل‌های مشابه نموده‌اند [۲] و [۱۴]. یکی دیگر از مزایای روش بکارگرفته شده نسبت به تحقیقات مشابه، فرآوری نانوذرات در دما و زمان کمتر است که در قسمت ۳-۳ درخصوص آن بحث می‌شود. تمامی این شرایط منجر به کارگیری روشی شد که قابلیت‌های مطلوبی برای تولید صنعتی دارد.

### ۲-۳- آنالیز حرارتی DTA/TGA

منحنی آنالیز حرارتی در محدوده دمایی  $1200^{\circ}\text{C}$ – $50^{\circ}\text{C}$  در شکل ۲ آورده شده است. نتایج آنالیز کاهش وزن ناشی از حرارت، نشان می‌دهد که نمونه آنالیز شده تا دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  دارای ۴۰ درصد کاهش وزن بوده که موضوع در توافقی با تحقیقات مشابه می‌باشد [۲]. مراحل تجزیه را می‌توان به این صورت نوشت:

به استحاله پلی مورفی تیتانات باریم از ساختار مکعبی به تتراگونال است. نتایج منحنی DTA به خوبی در توافق با نتایج TGA می- باشد. البته در ادامه نتایج این آنالیز توسط آنالیزهای دیگر نیز تایید خواهد شد.

کربناتی هم تجزیه شده و تیتانات باریم بوجود می آید و این تجزیه تا دمای  $730^{\circ}\text{C}$  ادامه می یابد. شاهد این مدعا یک پیک گرمایگر در حدود  $675^{\circ}\text{C}$  می باشد که مربوط به تجزیه کربنات ها بوده و تشکیل تیتانات باریم می باشد. آخرین پیک گرمایی که مشاهده می شود در دمای  $846^{\circ}\text{C}$  است که مربوط



شکل (۳): طیف FT-IR ژل خشک شده در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی گراد.

باشد که از طریق استات باریم به ترکیب ژل خشک افزوده شده- اند [۱۶]. جذب در  $1421\text{cm}^{-1}$  مرتبط با پیوند Ba-Ti-O می باشد [۱۷]. جذب های در  $1331$ ،  $1049$ ،  $1022$ ،  $934\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات گروه های الکی می باشد. در نهایت جذب- های زیر  $800\text{cm}^{-1}$  به طور کلی به پیوند فلز- اکسیژن (M-O) برمی گردند [۱۸] که حاصل شده از پیوندهای Ti-O- و Ti-O- Ti می باشند [۱۹-۲۰].

با استفاده از شکل ۴ می توان اثر افزایش دما بر روی ساختار ژل خشک از طریق آنالیز FT-IR را بررسی نمود. در شکل قبل به طور مفصل در مورد گروه های عاملی در ساختار پودر تازه تهیه شده<sup>۲۵</sup> (ژل خشک) بحث شد. در ادامه همان بحث قبلی می توان گفت که در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  شدت پیک آب و یکی از پیک های الکل ( $3014\text{cm}^{-1}$ ) و نیز یکی از پیک های استات (در  $\text{cm}^{-1}$   $1702^1$ ) کمتر شده است که ناشی از حذف تدریجی این

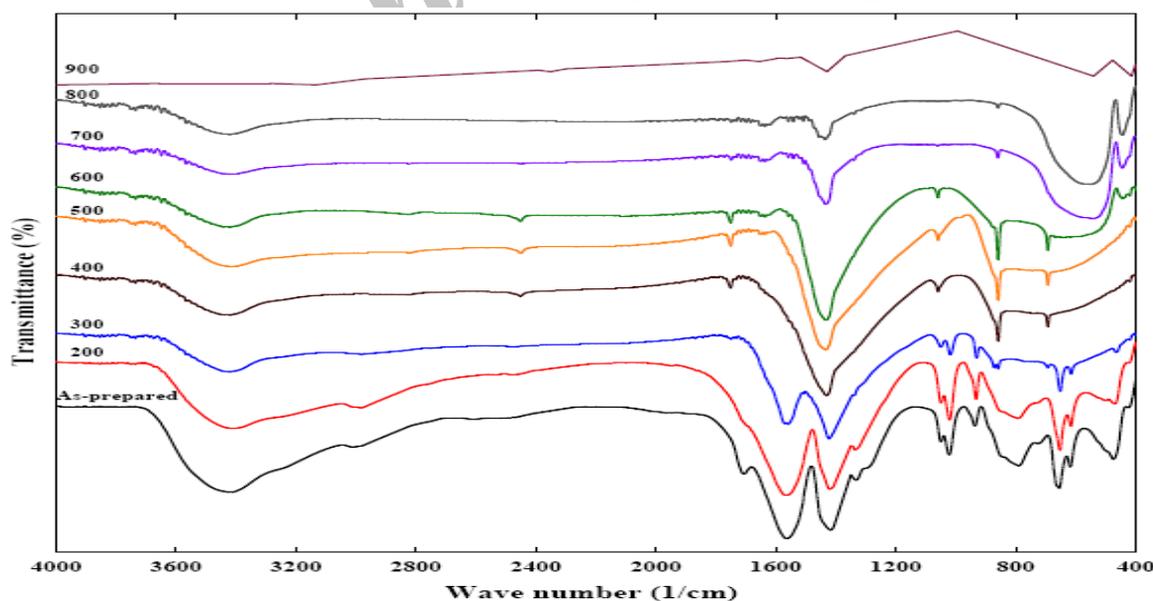
### ۳-۳- آنالیز طیف سنجی FT-IR

آنالیز XRD برای مواد آمورف اطلاعات خاصی را ارائه نمی- کند و این در حالی است که قبل از کریستاله شدن ژل خشک فعل و انفعالات متعددی رخ می دهد که می توان آنها را با آنالیز FT-IR مشاهده کرد. نتایج آنالیز FT-IR ژل خشک در شکل ۳ آورده شده است. همانطوریکه در شکل ملاحظه می شود جذب در عدد موج برابر  $3461\text{cm}^{-1}$  مشخصه ارتعاش کششی پیوند O-H بوده که ناشی از وجود آب در ژل خشک می باشد [۳]. جذب در  $3016\text{cm}^{-1}$  به خاطر ارتعاش کششی پیوند C-H بوده که به خاطر گروه های عاملی  $\text{CH}_2$  - و  $\text{CH}_3$  - می باشد [۱۵]. دو جذب در عدد موج های  $1702$  و  $1567\text{cm}^{-1}$  مشخصه پیوندهای مربوط به گروه های استاتی بوده که به یون های باریم چسبیده اند این پیک ها در واقع مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و غیرمتقارن گروه های کربوکسیلاتی<sup>۲۴</sup> ( $\text{COO}^-$ ) می-

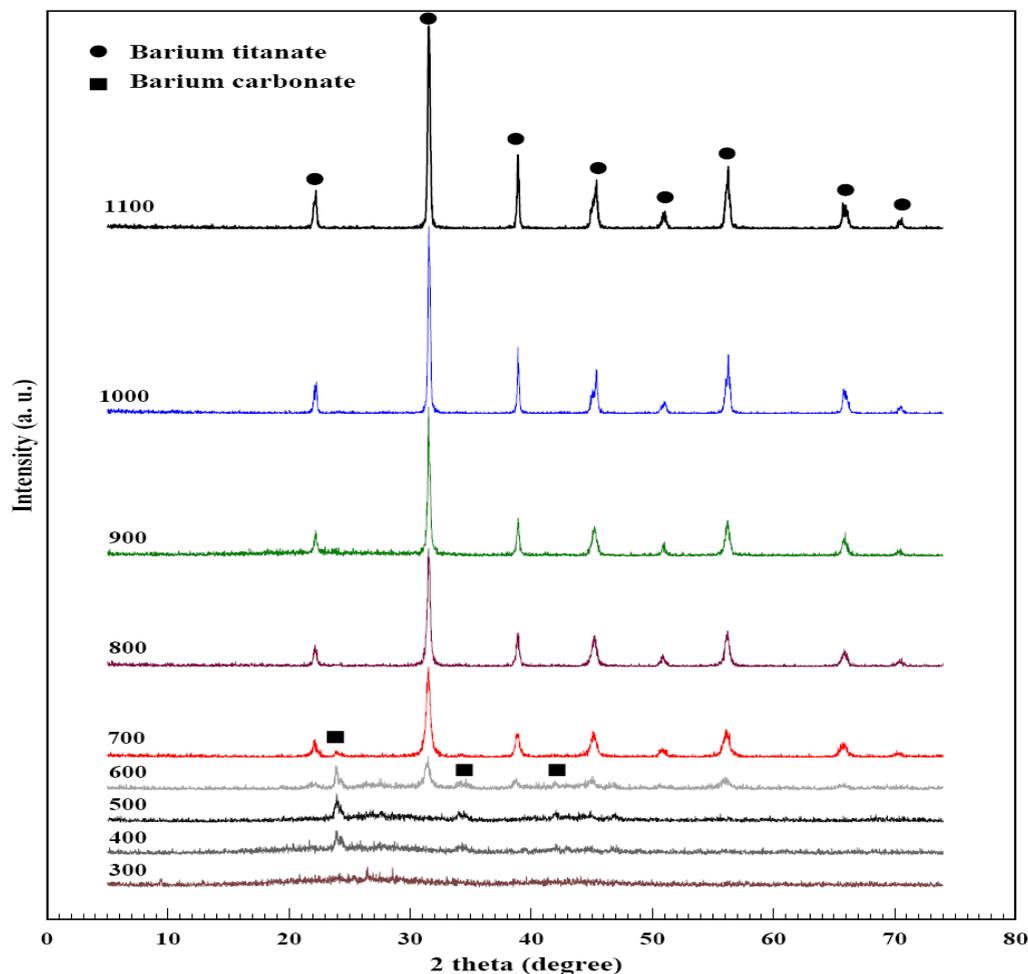
ترکیبات و تجزیه استات‌ها می‌باشد. در این دما بقیه پیک‌ها تغییر چندانی نمی‌کنند.

در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  یکی از پیک‌های منسوب به الکل ( $\text{cm}^{-1}$ )  $1333$  حذف می‌شود. در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  شدت پیک مربوط به آب ( $3422\text{cm}^{-1}$ ) بسیار کمتر شده که به نظر می‌رسد آب حذف شده است که البته این آب، آب درون ساختاری است. اما دلیل اینکه این پیک همچنان در دماهای بالاتر تکرار می‌شود و شدت آن نیز تقریباً ثابت است به روش تهیه نمونه برای آنالیز بر می‌گردد. در تهیه نمونه‌ی آنالیز، برای چسبندگی بین ذرات پودر و تهیه یک قرص با استحکام مناسب مقداری از پودر مورد نظر را با پودر KBr مخلوط می‌کنند و با آن قرص آنالیز تهیه می‌کنند. علت وجود پیک آب و همچنین تکرار شدت‌های مشابه آن با افزایش دما نیز همین است. در این دما همچنین پیک‌های مربوط به گروه‌های استاتی و الکی حذف شده دو پیک که در طول موج‌های  $1750\text{cm}^{-1}$  و  $2454\text{cm}^{-1}$  در طیف ظاهر می‌شوند که تایید کننده تشکیل کربنات‌ها از احتراق گروه‌های استاتی و... می‌باشند [۲۱]. در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  شدت این دو پیک افزایش می‌یابد اما در دماهای بالاتر شدت آنها به تدریج کم شده و در نهایت حذف می‌شوند که این موضوع هماهنگی خوبی با نتایج

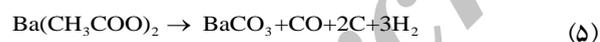
DTA/TGA دارد. در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  یک پیک دیگر نیز به طیف در طول موج  $1636\text{cm}^{-1}$  اضافه می‌شود که باز ناشی از تجزیه استات‌ها و ایجاد ترکیبات کربناتی می‌باشد که در دماهای بالاتر آخرین پیک کربناتی که از بین می‌رود، همین پیک می‌باشد. البته اگر گروه‌های کربوکسیلاتی به تیتانیم بچسبند پیک جذبی در  $1057\text{cm}^{-1}$  ایجاد می‌کنند که تا دماهای حدود  $700$  در ترکیب وجود دارد ولی در دماهای بالاتر تجزیه می‌شود [۲۲]. در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  پیک‌های کربناتی که در دماهای  $300$  تا  $600$  درجه سانتی‌گراد ایجاد شده بودند، بتدریج در حال حذف شدن می‌باشند به نحویکه از تجزیه کربنات باریم، گاز  $\text{CO}_2$  آزاد می‌شود و این اکسید با اکسید تیتانیم ترکیب شده و تشکیل یک اکسید مختلط تیتانات باریم می‌دهند که در طول موج  $\text{cm}^{-1}$   $540^1$  در طیف ظاهر می‌شود. در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  این روند تکمیل شده در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  تنها دو پیک مربوط به تیتانات باریم وجود دارند. جذب در  $1400\text{cm}^{-1}$  نیز مربوط به پیوند Ba-Ti-O بود که از ابتدا در طیف وجود داشت. مشاهده می‌شود که این استحاله‌ها در هماهنگی خوبی با نتایج DTA/TGA می‌باشد و هر کدام تاییدی برای دیگری می‌باشد.



شکل (۴): بررسی تغییرات طیف FT-IR ژل خشک با دما.



شکل (۵): الگوی پراش اشعه X پودرهای تهیه شده در دماهای مختلف کلسیناسیون.



در ادامه تا دمای  $۶۰۰^\circ\text{C}$  میزان فازهای کربناتی با توجه به افزایش تعداد و شدت پیک‌ها، افزایش می‌یابد. در این دما اولین فازهای تیتانات باریم از تجزیه فازهای کربناتی به تیتانات باریم مکعبی مشاهده می‌شود که با افزایش دما شدت این پیک‌ها افزایش می‌یابد که این امر ناشی از تجزیه بیشتر فاز کربناتی و تشکیل بیشتر تیتانات باریم می‌باشد.

تشکیل تیتانات باریم در اثر تجزیه کربنات باریم و واکنش اکسید باریم با اکسید تیتانیم می‌باشد که واکنش‌های آن به صورت زیر می‌باشد:



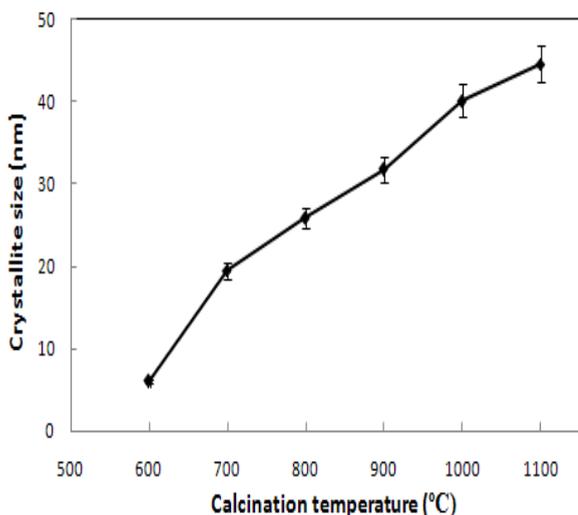
### ۳-۴- بررسی تغییرات فازی از طریق آنالیز XRD

در شکل ۵ الگوی پراش اشعه X پودرهای تهیه شده در دماهای مختلف کلسیناسیون به مدت زمان یک ساعت آورده شده است. در دمای  $۳۰۰^\circ\text{C}$  ژل خشک دارای مقداری فاز آاناتاز ( $2\theta=47/26$ ) می‌باشد. در اثر افزایش دما با خروج آب از ترکیب  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  (که یکی از محصولات واکنش هیدرولیز می‌باشد)، فاز آاناتاز ایجاد می‌شود. واکنش تشکیل آاناتاز در دمای  $۳۰۰^\circ\text{C}$  به صورت زیر می‌باشد:



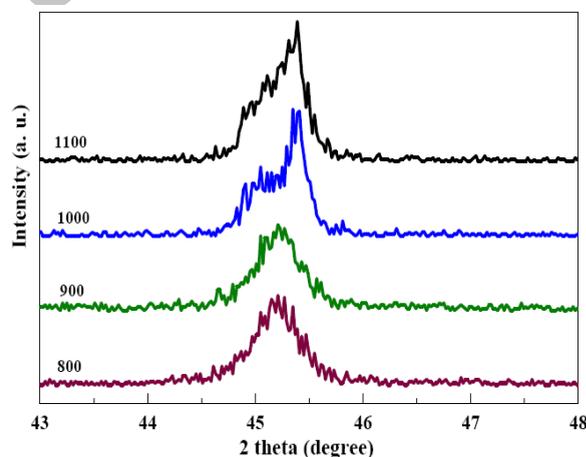
در دمای  $۴۰۰^\circ\text{C}$  کریستاله شدن فازهای کربناتی شروع می‌شود و این امر در اثر تجزیه استات باریم باقی مانده می‌باشد که واکنش آن به صورت زیر است:

دارد و این در حالی است که در تحقیقات مشابه در دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۸۰۰ نیز فازهای کربناتی وجود دارد [۱۳-۱۹]. از طرف دیگر استحاله پلی‌مورفی ساختار مکعبی به تتراگونال، در تحقیقات مشابه در دمای بالای  $^{\circ}\text{C}$  ۱۰۰۰ صورت می‌گیرد [۱۳] و در بعضی از تحقیقات چنین استحاله‌ای حتی در دمای بالای  $^{\circ}\text{C}$  ۱۱۰۰ نیز رخ نمی‌دهد [۱۴]. مزیت‌های پودرهای تولیدی می‌تواند ناشی از بهینه کردن شرایط و نسبت‌های اجزاء در تهیه سل باشد. می‌توان چنین بیان نمود که مقدار کمتر ۲ پروپانول و اسیداستیک منجر به تولید مقادیر کمتر ترکیبات کربناتی در حین کلسیناسیون می‌شود که این منجر به کاهش دما و زمان کلسیناسیون و فرآوری می‌شود. در مقایسه با تحقیقات دیگر [۱۰ و ۱۲] استفاده نکردن از استیل استون نیز در کاهش دما و زمان کلسیناسیون تاثیرگذار است. در خصوص ارتباط بین دما، زمان کلسیناسیون و پیوندهای کربناتی، همانطوریکه قبلاً در واکنش‌های ۳ و ۴ نشان داده شد می‌توان گفت که پیوندهای کربناتی باید شکسته شوند تا باریم، تیتانیم و اکسیژن بتواند با هم واکنش دهند و تیتانات باریم را بوجود آورند. از آنجاییکه شکستن این پیوندها مستلزم صرف انرژی است، پس هرچه مقدار این ترکیبات بیشتر باشد، کلسیناسیون نیاز به انرژی بیشتری دارد که این انرژی باید از طریق افزایش دما و زمان کلسیناسیون تامین می‌شود.



شکل (۷): اثر دمای کلسیناسیون بر اندازه کریستالیت‌های پودر سنتز شده.

در دمای حدود  $^{\circ}\text{C}$  ۷۰۰ تعدادی از پیک‌های کربناتی حذف می‌شوند و در دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۸۰۰ نیز دیگر اثری از فازهای کربناتی وجود ندارد که این رفتار قبلاً توسط آنالیزهای DTA/TG و FT-IR نیز پیش‌بینی شده بود. در دماهای بالای  $^{\circ}\text{C}$  ۸۰۰ دو اتفاق می‌افتد که یکی از آنها افزایش شدت پیک‌ها و کاهش پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن می‌باشد که ناشی از افزایش اندازه کریستالیت‌ها و رشد آنها می‌باشد. یک استحاله دیگر نیز که از دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۹۰۰ تغییرات آن مشاهده می‌گردد، استحاله پلی‌مورفی تیتانات باریم و ظهور فاز تتراگونال می‌باشد که نشانه آن پهن شدن پیک در  $2\theta = 3/45$  درجه می‌باشد. البته این استحاله قبلاً توسط آنالیز DTA/TGA نیز پیش‌بینی شده بود. در شکل ۶ الگوی پراش در  $2\theta$ ‌های نزدیک ۴۵ درجه آورده شده است که از دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۹۰۰ پهن شدن پیک شروع می‌شود و تا دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۱۱۰۰ این پهن شدن افزایش می‌یابد که نشان دهنده افزایش درصد فازهای تتراگونال است.



شکل (۶): الگوی پراش در  $2\theta$ ‌های نزدیک ۴۵ درجه.

روش استفاده شده برای تهیه پودر نسبت به روش‌های مشابه [۷] و [۱۴] دارای مزیت‌هایی است که علاوه بر زمان کم مورد نیاز، دمای استحاله‌ها نیز پائین‌تر می‌آید. در بعضی از تحقیقات مشابه حتی در دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۶۵۰ نیز پودر ساختار آمورف دارد [۲۳] ولی در نمونه حاضر اولین فازهای کریستالی در  $^{\circ}\text{C}$  ۳۰۰ مشاهده می‌شود. در این نمونه در دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۸۰۰ تیتانات باریم خالص سنتز شده و در دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۷۰۰ نیز تنها مقدار کمی فاز کربناتی وجود

در نمودار شکل ۷ اندازه کریستالیت‌های پودر که با استفاده از رابطه‌ی شرر [۲۴] برای پیک مربوط به صفحه (۱ ۱ ۰) در  $\theta = 49/31 = 20$  محاسبه شده، آورده شده که نشان دهنده نانومتری بودن اندازه کریستالیت‌ها می‌باشد. این نمودار همچنین اثر دمای کلسیناسیون را بر اندازه کریستالیت‌ها نشان می‌دهد که حاکی از افزایش اندازه کریستالیت‌ها با افزایش دمای کلسیناسیون می‌باشد که چنین پدیده‌ای قابل انتظار است. نتایج حاصل از این ارزیابی نسبت به نتایج دیگر محققین، نشان دهنده این واقعیت است که پودر حاصله دارای اندازه کریستالیت‌های ریزتری می‌باشد [۲۵-۲۸].

برای نمونه پودر تهیه شده توسط لی<sup>۲۶</sup> [۱۴] و همکارانش دارای اندازه کریستالیت‌های برابر ۳۰-۶۰ nm برای دماهای بین ۸۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد که این اعداد برای پودر تهیه شده برابر ۴۰-۲۵ نانومتر می‌باشد که این امر می‌تواند ناشی از روش جدید استفاده شده برای تهیه سل باشد.

۳-۵- بررسی مورفولوژی نانوذرات حاصله

در شکل ۸ تصاویر SEM پودرهای تولیدی در بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر برای نمونه‌های کلسینه شده در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰ °C آورده شده است. به طور کلی می‌توان گفت که پودرهای حاصله از طریق فرآیند سل-ژل به شدت آگلومره شده هستند [۲۹] و این امر بخاطر واکنش‌ها و پروسه‌های مختلفی است که در حین سنتز رخ می‌دهد [۲۸ و ۳۰]. نمونه‌های حاضر نیز از این قاعده مستثنی نیستند و این موضوع در تمامی دماها اتفاق می‌افتد. در دمای ۵۰۰ °C در پودر کریستالیت‌هایی وجود دارد که با توجه به آنالیز XRD مربوط به کرنات باریم می‌باشد. در سه نمونه دیگر نیز اندازه کریستالیت‌ها با افزایش دما افزایش می‌یابد. در ضمن این تصاویر نانو ساختار بودن پودرهای حاصله را تایید می‌کنند که این موضوع قبلاً توسط آنالیز XRD نیز تایید شده بود. البته اندازه کریستالیت‌های محاسبه شده مربوطه به تیتانات باریم می‌باشند ولی در دمای ۵۰۰ و ۶۰۰ °C فاز کرنات باریم وجود دارد و اعداد آورده شده مربوط به این فاز نمی‌باشند. از آنجائی که فازهای کرناتی در دماهای ۵۰۰،

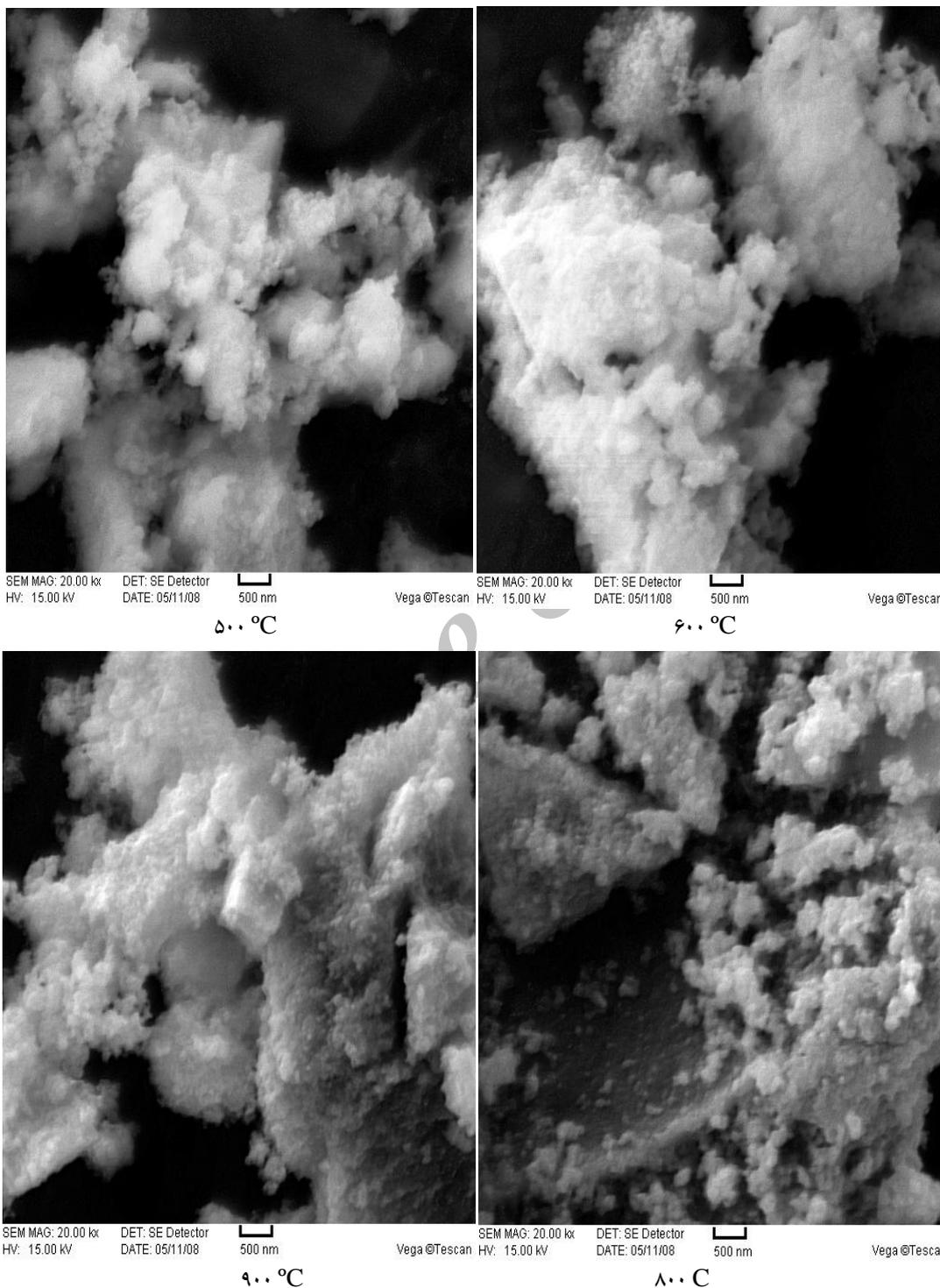
۶۰۰، ۷۰۰ °C وجود دارند، نمی‌توان تشخیص داد که کریستالیت مشاهده شده مربوط به کدام یک از فازها می‌باشد و بدلیل اینکه آنالیز EDX نیز در محدوده خیلی بزرگتر از اندازه کریستالیت‌ها، آنالیز را انجام می‌دهد (قطر منطقه آنالیز برابر  $1\mu\text{m}$ )، نمی‌توان روی اندازه کریستالیت‌ها به جز دمای ۸۰۰ که آنالیز XRD وجود تیتانات باریم تک فاز خالص را در آنها نشان داده بود، بحث کرد.

در خصوص تصویر SEM پودرهای فرآوری شده دمای ۸۰۰ °C می‌توان گفت که ذرات کوچکی که در هر آگلومره مشاهده می‌شود در واقع همان ذرات تیتانات باریم می‌باشند. وجه مشترک کلیه تصاویر این است که نانوپودرهای فرآوری شده در این تحقیق دارای توزیع اندازه باریک<sup>۲۷</sup> می‌باشد. که این یکخواختی و یکدستی نانوپودرهای فرآوری شده را نشان می‌دهد که این خاصیت منجر به همگونی خواص محصولات برپایه این نانوذرات می‌باشد و این مهم از التزامات برای تولید صنعتی می‌باشد. خلوص بالای پودر، ریزبودن و توزیع یکخواخت ذرات از ویژگی‌های برجسته‌ای است که در تکنولوژی‌های پیشرفته<sup>۲۸</sup> یا در مواد پیشرفته مورد نیاز است [۴] که این ویژگی‌ها در پودر فرآوری شده دیده می‌شود.

۳-۶- بررسی ذرات فرآوری شده توسط آنالیز TEM

شکل ۹ تصویر TEM پودر بدست آمده بعد از یک ساعت کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ °C را نشان می‌دهد. این تصویر وجود برخی آگلومره‌ها و ذرات نانومتری تیتانات باریم را نشان می‌دهد. اندازه کریستالیت‌های موجود در این تصویر در محدوده ۵۳-۶ نانومتر بوده که به طور تقریبی اندازه میانگین کریستالیت‌های آن در حدود ۲۹ نانومتر است. این نتیجه سازگاری خوبی با نتایج حاصله از رابطه شرر دارد که در شکل ۷ آورده شده بود. الگوی پراش سطح انتخابی<sup>۲۹</sup> (SEAD) نیز وجود یک سری دایره‌های نه چندان واضح در مرکز را نشان می‌دهد که تایید کننده این مطلب‌اند که پودر حاصله نانومتری است. این الگو

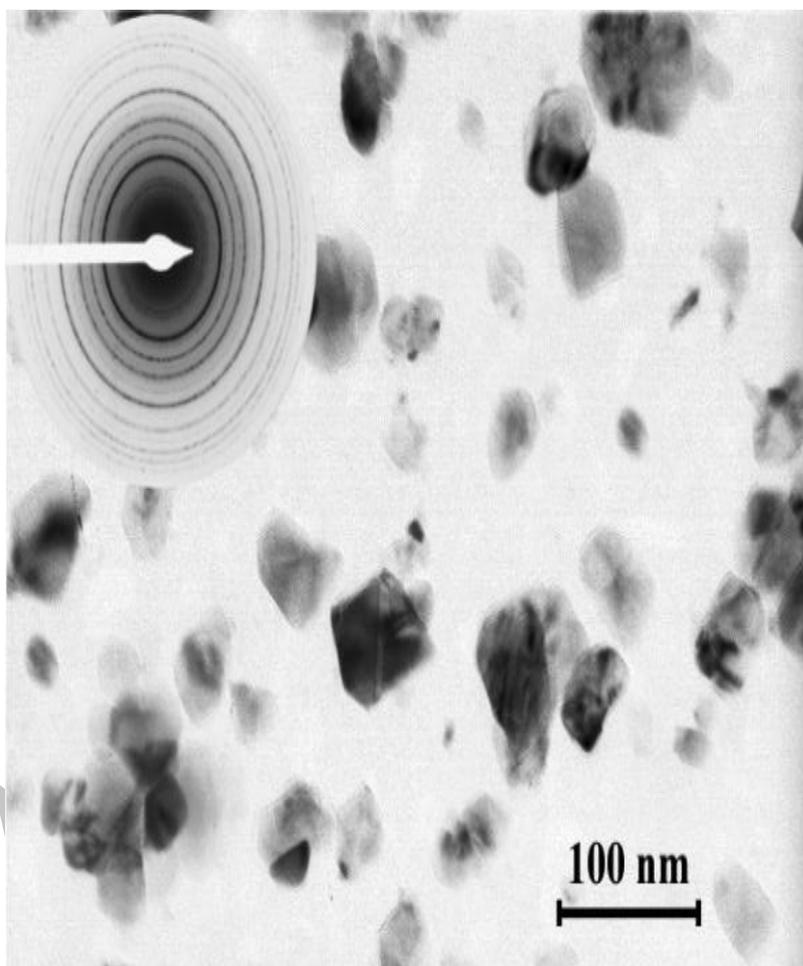
همچنین وجود حلقه‌های هم مرکزی با شعاع بزرگتر را نشان می‌دهد که پلی کریستاله بودن آگلومره‌ها را نشان می‌دهد.



شکل (۸): تصاویر تهیه شده توسط SEM از پودرهای تولیدی در دماهای مختلف کلیسناسیون در بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر.

فرآوری برای تولید اقتصادی، بسیار مناسب می‌باشد. همچنین خلوص بالا، ریزبودن و توزیع یکنواخت اندازه‌ی ذرات این محصول، ساخت دستگاه‌های الکترونیکی میکرو و نانو ساختار بر پایه‌ی تیتانات را ممکن تر می‌سازد.

در انتها بنظر می‌رسد که روش پیشنهاد شده در این تحقیق یک گزینه مطلوب و جذاب برای تولید صنعتی حال حاضر نانوذرات تیتانات باریم باشد چراکه در این روش نانوکریستال‌های بسیار خالص تیتانات باریم ریزتر در دماهای پایین تر و زمان‌های کمتر در مقایسه با تحقیقات قبلی فرآوری شدند. همچنین هزینه‌های



شکل (۹): تصویر تهیه شده توسط TEM از پودر حاصله از کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ برای یک ساعت و الگوی پراش SEAD آن.

#### ۴- نتیجه گیری

پودر حاصله استفاده شد که نتایج آنها مؤید هم بود. آنالیز حرارتی ژل‌های خشک شده با سه روش DTA/TG، آنالیز FT-IR و XRD صورت گرفت که هر کدام اطلاعات

در این تحقیق پودر نانو ساختار تیتانات باریم با استفاده از یک روش سل-ژل اصلاح شده، تهیه گردید. از روش‌های مشخصه-یابی FT-IR، XRD، SEM و TEM برای مطالعه و بررسی

- [3] B. Cui, P. Yu, J. Tian & Zh. Chang, "Preparation and characterization of Co-doped BaTiO<sub>3</sub> nanosized powders and ceramics", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 133, PP. 205-208, 2006.
- [4] W. Luan, L. Gao, "Influence of pH value on properties of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> powder", *Ceramics International*, Vol. 27, PP. 645-648, 2001.
- [5] L. Simon-Seveyrat, A. Hajjaji, "Re-investigation of synthesis of BaTiO<sub>3</sub> by conventional solid-state reaction and oxalate coprecipitation route for piezoelectric applications", *Ceramic International*, Vol. 33, PP. 35-40, 2007.
- [6] Y. Kim, K. Ryu, "Structure and electron charge-density analysis of nano-sized BaTiO<sub>3</sub> powder prepared by solvothermal method", *Current Applied Physics*, Vol. 6S1, PP. 266-270, 2006.
- [7] W. Lu, M. Quilitz & H. Schmidt, "Nanoscaled BaTiO<sub>3</sub> powders with a large surface area synthesized by precipitation from aqueous solutions: Preparation, characterization and sintering", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, PP. 3149-3159, 2007.
- [8] F. Guangneng, H. Lixia, "Synthesis of single-crystal BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles via a one-step sol-precipitation route", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 279, PP. 489-493, 2005.
- [9] T. Yan, L. Xiao-Lin, "Synthesis of monodispersed barium titanate nanocrystals hydrothermal-recrystallization of BaTiO<sub>3</sub> nanospheres", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 281, PP. 669-677, 2005.
- [10] P. Yu, "Preparation and characterization of BaTiO<sub>3</sub> powders and ceramics by sol-gel process using oleic acid as surfactant", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 473, PP. 34-41, 2007.
- [11] D. R. Uhlmann, G. Teowee, "The Future of Sol-Gel Science and Technology", *Journal of Sol-Gel Science Technology*, Vol. 8, PP. 1083-1091, 1997.
- [12] R. Ashiri, A. Nemati & M. Sasaki Ghamsari, "Characterization of optical properties of amorphous BaTiO<sub>3</sub> nanofilm", *Journal of*

مخصوص به خود را علاوه بر اطلاعات مشترک بین آنها فراهم آورد. در حالت کلی می‌توان گفت که نتایج این سه آنالیز از هماهنگی بسیار خوبی برخوردار بود.

در حین گرمایش ژل خشک با افزایش دما، در ابتدا خروج ترکیبات فرار و ظهور فاز آاناتاز و در ادامه تخریب ساختار ژل رخ می‌دهد و پس از این مرحله استحاله تبدیل از حالت آمورف به کریستالی رخ داده و فازهای کربناتی ظاهر شده و در دماهای بالاتر نانوذرات تیتانات باریم فرآوری می‌شوند و در ادامه، استحاله پلی‌مورفی تیتانات باریم رخ می‌دهد. نتایج نشان داد برای رسیدن به پودر نانوساختار تیتانات باریم حداقل دمای مورد استفاده باید ۸۰۰°C باشد و حداقل زمان کلسیناسیون ۱ ساعت و در دماهای بالاتر، استحاله پلی‌مورفی مکعبی به تتراگونال شروع شده و پیشرفت می‌کند. پودر تهیه شده از این روش دارای مزایایی چون دما و زمان کمتر برای رسیدن به تیتانات باریم در مقایسه با تحقیقات مشابه می‌باشد. همچنین دمای استحاله پلی-مورفی در پودر تهیه شده نسبت به تحقیقات مشابه کاهش یافت. از طرف دیگر در شرایط یکسان دمایی پودر نانوساختار تهیه شده دارای اندازه کریستالیت‌های ریزتری می‌باشد. این مزایا علاوه بر مزایای مربوط به تهیه سل یعنی زمان و هزینه کمتر مربوط به تهیه سل می‌باشد. پودرهای تهیه شده از این روش با توجه به دما و زمان کلسیناسیون کمتر مورد نیاز، دارای پتانسیل کم کردن هزینه‌های تولید می‌باشند. پودر تهیه شده از این روش از نظر ریزساختاری بسیار همگن و با توزیع اندازه ذرات باریک می‌باشد.

## ۶- مراجع

- [1] O. A. Harizanov, "Formation and crystallization of acac derived sol-gel BaTiO<sub>3</sub>", *Materials Letters*, Vol. 34, PP. 191-195, 1998.
- [2] X. Xing, "Phase evolution of barium titanate from alkoxide gel-derived precursor", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 384, PP. 312-317, 2004.

- isopropoxide during the formation of crystalline barium titanate”, American Chemical Society, Vol. 43, PP. 728-734, 2004.
- [23] M.C. Cheung, “Characterization of barium titanate ceramic/ceramic nanocomposite films by a sol-gel process”, Nanostructured Materials, Vol. 11, PP. 837-844, 1999.
- [24] B. D. Cullity, “The Elements of X-Ray Diffraction”, second ed., Addison Wesley, California, 1978.
- [25] A. J. Bell, “Ferroelectrics: The role of ceramic science and engineering”, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 28, PP. 1307-1317, 2008.
- [26] S. W. Kwon, D. H. Yoon, “Effects of heat treatment and particle size on the tetragonality of nano-sized barium titanate powder”, Ceramics International, Vol. 33, PP. 1357-1362, 2006.
- [27] M.B. Park, S.J. Hwang & N.H. Cho, “Phase transition and dielectric characteristics of nano-grained and physical characteristics of nano-grained BaTiO<sub>3</sub> ceramics”, Materials Science and Engineering B, Vol. 99, PP. 155-158, 2003.
- [28] M. B. Park, C. D. Kim, S. K. Lee & N. H. Cho, “Phase transition and dielectric characteristics of nano-grained BaTiO<sub>3</sub> ceramics synthesized from surface-coated nano-powders”, Applied Surface Science, Vol. 190, PP. 416-421, 2002.
- [29] M.R. Mohammadi, D.J. Fray & A. Mohammadi, “Sol-gel nanostructured titanium dioxide: controlling the crystal structure, crystallite size, phase transformation, packing and ordering”, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 112, PP. 392-402, 2008.
- [30] V. Buscaglia, “Nanostructured barium titanate ceramics”, Powder Technology, Vol. 148, PP. 24-27, 2004.
- Non-Crystalline Solids, Vol. 355, PP. 2480-2484, 2009.
- [13] O. A. Harizanov, “Sol-gel BaTiO<sub>3</sub> from a peptized solution”, Materials Letters, Vol. 34, PP. 232-236, 1998.
- [14] B. Lee, J. Zhang, “Preparation, structure evolution and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> thin films and powders by an aqueous sol-gel process”, Thin Solid Films, Vol. 388, PP. 107-113, 2001.
- [15] M. Sasani Ghamsari, A.R. Bahramian, “High transparent sol-gel derived nanostructured TiO<sub>2</sub> thin film”, Materials Letters, Vol. 62, PP. 361-364, 2008.
- [16] M. Burgos, M. Langlet, “The sol-gel transformation of TIPT coatings: a FTIR study”, Thin Solid Films, Vol. 349, PP. 19-23, 1999.
- [17] S. Tangwivat, S. J. Milne, “Barium titanate sols prepared by a diol-based sol-gel route”, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 351, PP. 976-980, 2005.
- [18] V. A. Vasiljev, K.A. Vorotilov, M.I. Yanovskaya, L.I. Solovjeva & A.S. Sigov, “Preparation of Transparent, Partially-crystallized BaTiO<sub>3</sub> Monolithic Xerogels by Sol-Gel Processing”, Journal of Sol-Gel Science Technology, Vol. 13, PP. 877-883, 1998.
- [19] O. Harizanov, A. Harizanova & T. Ivanova, “Formation and characterization of sol-gel barium titanate”, Materials Science and Engineering B, Vol. 106, PP. 191-195, 2004.
- [20] A. Ianculescu, “Structure-properties correlations for barium titanate thin films obtained by rf-sputtering”, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, PP. 344-448, 2007.
- [21] P. Duran, F. Capel, J. Tartaj, D. Gutierrez & C. Moure, “Heating-rate effect on the BaTiO<sub>3</sub> formation by thermal decomposition of metal citrate polymeric precursors”, Solid State Ionics, Vol. 141, PP. 529-539, 2001.
- [22] U. Y. Hwang, H. S. Park & K. K. Koo, “Behavior of barium acetate and titanium

- 
- [2] Integrated Circuits (ICs)
  - [3] Infrared detectors
  - [4] Piezoelectric transducers
  - [5] Electro-optic devices
  - [6] Ferroelectric memories
  - [7] Miniaturization
  - [8] Miniaturization
  - [9] Conventional and advanced methods
  - [10] Submicron
  - [11] Multiple phases
  - [12] A modified acetate sol-gel route
  - [13] Glacial
  - [14] Tetra Iso Propyl Alkoxide
  - [15] Deionized
  - [16] Two-step hydrolysis
  - [17] Magnetic stirrer
  - [18] Xerogel
  - [19] Functional groups
  - [20] Hitachi spectrophotometer
  - [21] Philips
  - [22] Modifier
  - [23] Organometallic
  - [24] Symmetric & Asymmetric [(COO-)]  
stretching vibrations
  - [25] As-prepared powder
  - [26] Lee
  - [27] Narrow size distribution
  - [28] High-tech
  - [29] Selected Area Electron Diffraction (SAED)

Archive