

ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีต่อโครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยาของผงผลึก

เลดแบเรียมไททานต

ธีระชัย บงการณ\* และ พิระพงษ์ ปัญญา

Effect of Calcination Temperatures on Crystal Structure and Morphology of

$(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{TiO}_3$  Powders

Theerachai Bongkarn\* and Perapong Panya

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยธนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก 65000

\*Corresponding author. E-mail: researchcmu@yahoo.com

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้มุ่งศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยาของผงผลึกเลดแบเรียมไททานต  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{TiO}_3$ : PBT เตรียมผงผลึก PBT โดยใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ระหว่าง 400 ถึง 900 องศาเซลเซียส ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการเผาแคลไซน์โดยใช้เครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักโดยใช้ความร้อน (TGA) และเครื่องวิเคราะห์โดยใช้ผลต่างของความร้อน (DTA) ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) จากนั้นศึกษาสัณฐานวิทยาของผงผลึกเลดแบเรียมไททานตโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบความบริสุทธิ์ของเฟสเทอร์โกนอลเพอโรฟสไกต์เมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 800 องศาเซลเซียส อัตราส่วน  $c/a$  ลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น

คำสำคัญ : การเผาแคลไซน์ เลดแบเรียมไททานต สัณฐานวิทยา เพอโรฟสไกต์

Abstract

In this work, the results of calcination temperatures on phase formation and morphology of  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{TiO}_3$  (PBT) powders were investigated. The PBT powders were prepared under various

calcination temperatures (400-900 °C). The thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA) were used to evaluate the optimum condition for calcinations. The phase formation was carried out by X-ray diffraction (XRD). The morphology was studied by using scanning electron microscopy (SEM). The high purity of tetragonal perovskite phase obtained with the calcination temperature at 800°C. The  $c/a$  ratio of PBT powders were decreased with increasing of calcination temperatures. The SEM result indicated that the particle size increased with the increasing of calcination temperatures.

*Keywords:* calcinations, lead barium titanate, morphology, perovskite

## บทนำ

เซรามิกเลดไททานेट ( $\text{PbTiO}_3$ ) เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก มีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite) มีอุณหภูมิคูรีประมาณ 490 องศาเซลเซียส และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกประมาณ 200 มีความเหมาะสมที่จะนำมาผลิตเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้งานที่อุณหภูมิและความถี่สูง เช่น ตัวแปลงสัญญาณ (transducer) ตัวขับเคลื่อน (actuator) และเซนเซอร์ (sensor) (Ikegami, S. *et al.*, 1971; Takahashi, T., 1990) เป็นต้น อย่างไรก็ตามเซรามิกเลดแบเรียมไททานेटที่เตรียมขึ้นโดยเทคนิคการเผามีความเปราะและแตกง่าย เพราะมีความเป็นเททระโกนอล (tetragonality) สูง คือ  $c/a = 1.064$  ( $c=4.156 \text{ \AA}$ ,  $a=3.902 \text{ \AA}$ ) นอกจากนี้เนื่องจากสภาพความต้านทานต่ำทำให้เซรามิกชนิดนี้ทำการโพล (poling) ได้ยาก

สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกและไพโซอิเล็กทริกของเซรามิกเลดไททานेटสามารถเปลี่ยนแปลงได้ โดยการเติมไอออนของธาตุต่างๆ โดยเฉพาะการเติมไอออนของธาตุแรร์เอิร์ธ (rare earth ion) (Hashimoto, K. *et al.*, 2000; Jaffe, B. *et al.*, 1971) เมื่อไอออนของธาตุแรร์เอิร์ธเข้าไปรวมกับเซรามิกเลดไททานेटจะทำให้อุณหภูมิลดลง การลดลงของอุณหภูมิจะมากขึ้นอยู่กับรัศมีของไอออนที่เติมเข้าไป (Ito, Y. *et al.*, 1981) ในการแทนที่ เช่น  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  หรือ  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  และ  $\text{La}^{3+}$  ลงใน  $\text{Pb}^{2+}$  ทำให้แลตทิซแอนไอโซโทรปี (lattice anisotropy) ลดลง เป็นผลให้เซรามิกที่ได้มีค่าความหนาแน่นมากขึ้น และมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น (Takahashi, T., 1990; Keizer, K. and Burggraaf, A.J., 1976; Takeuchi, H., *et al.* 1982) ทำให้เซรามิกเลดไททานेटที่เติมไอออนของธาตุแรร์เอิร์ธดังกล่าวมีความเหมาะสมอย่างมากที่จะนำมาผลิตเป็นตัวแปลงสัญญาณที่มีความถี่สูงและตัวเปลี่ยนแปลงสภาพไพโซอิเล็กทริก (piezoelectric converter) (Yamashita, Y. *et al.*, 1981; Suwannasiri, T. and Safari, A., 1993)

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า เซรามิกเลดแบเรียมไททานเนต ( $Pb_{1-x}Ba_x$ )TiO<sub>3</sub> มีสมบัติการเกิดโพลาไรเซชันด้วยตัวเอง และเป็นวัสดุที่เหมาะสมที่จะนำไปใช้ในเทคโนโลยีไมโครอิเล็กทรอนิกส์ เช่น non-volatile random access memories (NVRAM), surface acoustic wave (SAW) (Shenglin, J. *et al.*, 1995; Yang, W.D. and Haile, S.M., 2006; Arya, P.R. *et al.*, 2003) และยังไม่มียานวิจัยที่ศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่มีต่อโครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก ( $Pb_{0.90}Ba_{0.10}$ )TiO<sub>3</sub>: PBT ออกเผยแพร่ จึงทำให้งานวิจัยนี้สนใจที่จะศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียมผงผลึกเลดแบเรียมไททานเนต รวมถึงผลของอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่มีต่อโครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยาของผงผลึก PBT เพื่อนำไปสู่การผลิตเซรามิกที่มีคุณภาพและนำมาประยุกต์ใช้งานต่อไป

### วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการ

เตรียมผงผลึก PBT ด้วยวิธีผสมออกไซด์ (mixed oxide) เริ่มจากซังสารตั้งต้นคือ เลดออกไซด์ ไททานเนียมออกไซด์ และแบเรียมคาร์บอเนต โดยใช้วิธีการทางปริมาณสารสัมพันธ์ นำสารตั้งต้นที่ชั่งได้มาทำการผสมกันในกระป๋องพลาสติกใช้ลูกบดเซอรัโกลีเนียนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร นำสารที่ได้เข้าสู่กระบวนการบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทำให้แห้งที่อุณหภูมิประมาณ 250 องศาเซลเซียส เมื่อเอทานอลระเหยไปจนหมดจึงนำไปอบที่ 100 – 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 6 ชั่วโมง หรือจนกว่าจะแห้ง นำผงสารที่ได้มาทำการคัดขนาด (sieving) เพื่อให้ได้ขนาดที่สม่ำเสมอ แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ตั้งแต่ 400 ถึง 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที นำผงเลดแบเรียมไททานเนตที่ได้ตรวจสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) จากนั้นคำนวณหาขนาดของอนุภาค และอัตราส่วน  $c/a$  โดยใช้ข้อมูลที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และกราฟที่ได้จากเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามลำดับ นอกจากนี้ นำผงผสมของสารตั้งต้นก่อนที่จะแคลไซน์มาศึกษาสภาวะทางความร้อนที่เหมาะสมด้วยเครื่องวิเคราะห์โดยใช้ผลต่างของความร้อน (DTA) และเครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักโดยใช้ความร้อน (TGA)

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ผลการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของสารตั้งต้น PbO, BaCO<sub>3</sub> และ TiO<sub>2</sub> ที่ผสมกันของ ( $Pb_{0.90}Ba_{0.10}$ )TiO<sub>3</sub> ที่ตรวจวัดโดยเครื่องวิเคราะห์โดยใช้ผลต่างของความร้อน (DTA) แสดงในรูป 1 พบว่าเกิดการดูดพลังงานขึ้นเล็กน้อยที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการระเหยของน้ำที่ตกค้างอยู่ในผงผสมของสารตั้งต้นของผงผสมทั้งหมด อย่างไรก็ตามไม่พบว่าการสูญเสียน้ำ

น้ำหนักขึ้นที่อุณหภูมินี้ คาดว่าเนื่องจากปริมาณน้ำที่ตกค้างในผงผสม  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{TiO}_3$  มีปริมาณน้อยมาก ทำให้ไม่สามารถตรวจวัดได้ด้วยเครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักโดยใช้ความร้อน (TGA) ทั้งนี้กราฟ TGA พบว่าเกิดการสูญเสียน้ำหนักขึ้นสองครั้ง โดยครั้งแรกเริ่มเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 250 องศาเซลเซียส และครั้งที่สองเริ่มเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 680 องศาเซลเซียส การสูญเสียน้ำหนักในครั้งแรกเกิดจากการกำจัดสารอินทรีย์ที่ตกค้างมาจากกระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอล ซึ่งในกระบวนการนี้ กระป๋องพลาสติกและเม็ดบอลมีการเสียดสีและกระทบกัน จึงทำให้พลาสติกบางส่วนหลุดออกจากกระป๋องแล้วไปผสมอยู่กับสารตัวอย่าง การสูญเสียน้ำหนักในช่วงที่สองสัมพันธ์กับกราฟ DTA ที่มีการเกิดการดูดพลังงานเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 800 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดปฏิกิริยาอย่างเด่นชัดที่อุณหภูมินี้

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{TiO}_3$  ที่เผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิต่าง ๆ กัน (400 ถึง 900 องศาเซลเซียส) แสดงในรูป 2 พบว่าผงผลึกของสารตัวอย่างทั้งหมดที่ได้จากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 ถึง 900 องศาเซลเซียส สามารถระบุได้ว่ามีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ ซึ่งการเกิดฟิสิกทั้ง 12 ฟิสิก สัมพันธ์กับแฟ้มข้อมูลของ JCPDS หมายเลข 06-0452 (Powder Diffraction File, 2000) ในขณะที่ผงผลึกที่ได้จากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส มีโครงสร้างที่ไม่แน่นอนและเกิดเฟสปลอมปนขึ้นจำนวนมาก ส่วนผงผลึกที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 600 ถึง 750 องศาเซลเซียส พบว่ายังมีฟิสิกของสารตั้งต้น  $\text{BaCO}_3$  หลงเหลืออยู่ในปริมาณเล็กน้อย ในขณะที่ผงผลึกที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส ไม่มีเฟสปลอมปน ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเครื่อง DTA และ TGA

ร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ของผงผลึก  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{TiO}_3$  หาได้โดยนำข้อมูลที่ได้จาก XRD มาคำนวณโดยใช้สมการ 1

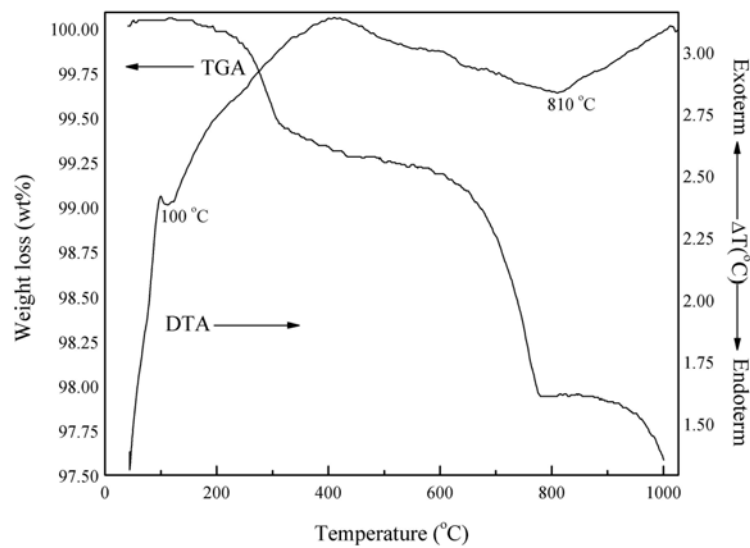
$$\% \text{ perovskite phase} = \left( \frac{I_{\text{perov}}}{I_{\text{perov}} + I_{\text{PbO}} + I_{\text{BaCO}_3} + I_{\text{TiO}_2} + I_{\text{PbO}_2} + I_{\text{TiO}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

สมการนี้ขียนำมาใช้หาความบริสุทธิ์ของสารที่มีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน โดย  $I_{\text{perov}}$ ,  $I_{\text{PbO}}$ ,  $I_{\text{BaCO}_3}$ ,  $I_{\text{TiO}_2}$ ,  $I_{\text{PbO}_2}$  และ  $I_{\text{TiO}}$  เป็นความเข้มของฟิสิก (101), PbO, BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> และ TiO ตามลำดับ

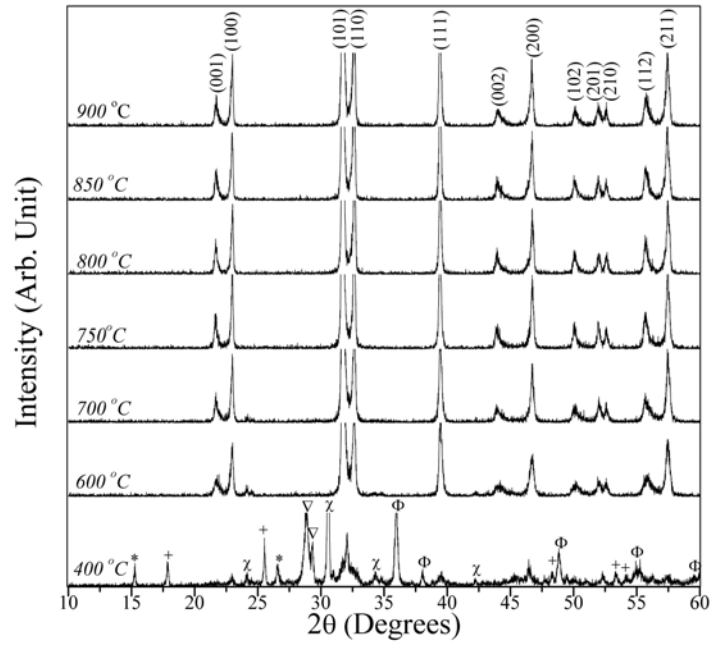
ตาราง 1 แสดงร้อยละเพอโรฟสไกต์เฟสของผงผลึกเลดแบเรียมไททานเนียมไททานเนตที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นมีร้อยละความบริสุทธิ์มากขึ้น โดยมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 100 เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

ตาราง 1 ร้อยละเพอโรฟสไกต์, อัตราส่วน  $c/a$ , ปริมาตรหน่วยเซลล์และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{TiO}_3$  ที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่าง ๆ กัน

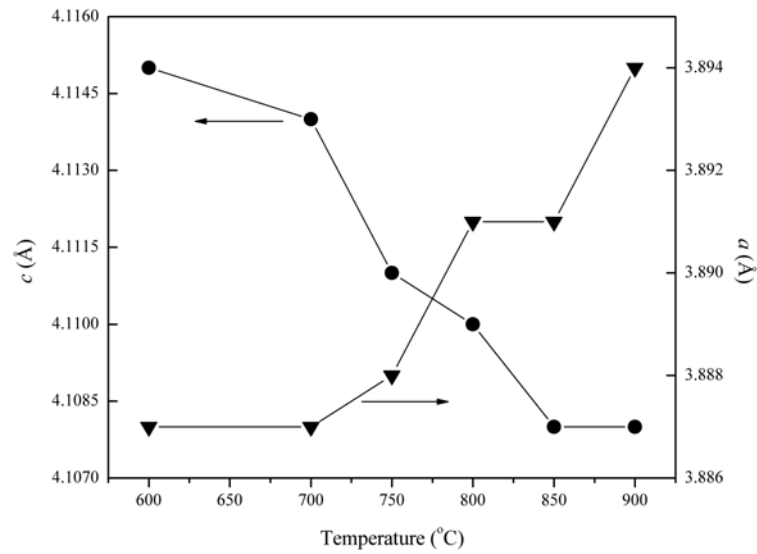
calcinations temperature (°C)	percent perovskite phase (%)	$c/a$ ratio	unit cell volume (Å <sup>3</sup> )	average particle size (µm)
400	6.95	-	-	0.14
600	89.88	1.064	62.3	0.21
700	94.30	1.062	62.4	0.25
750	98.72	1.060	62.4	0.34
800	100	1.060	62.4	0.45
850	100	1.059	62.4	0.56
900	100	1.058	62.4	0.74



รูป 1 ผล DTA และ TGA ของผงผสมของสารตั้งต้น  $\text{PbO}$ ,  $\text{BaCO}_3$  และ  $\text{TiO}_2$



รูป 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{TiO}_3$  เคาเคลไชน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดย (\*)  $\text{TiO}$ , (+)  $\text{TiO}_2$ , ( $\chi$ )  $\text{BaCO}_3$ , ( $\nabla$ )  $\text{PbO}_2$  และ ( $\Phi$ )  $\text{PbO}$ .



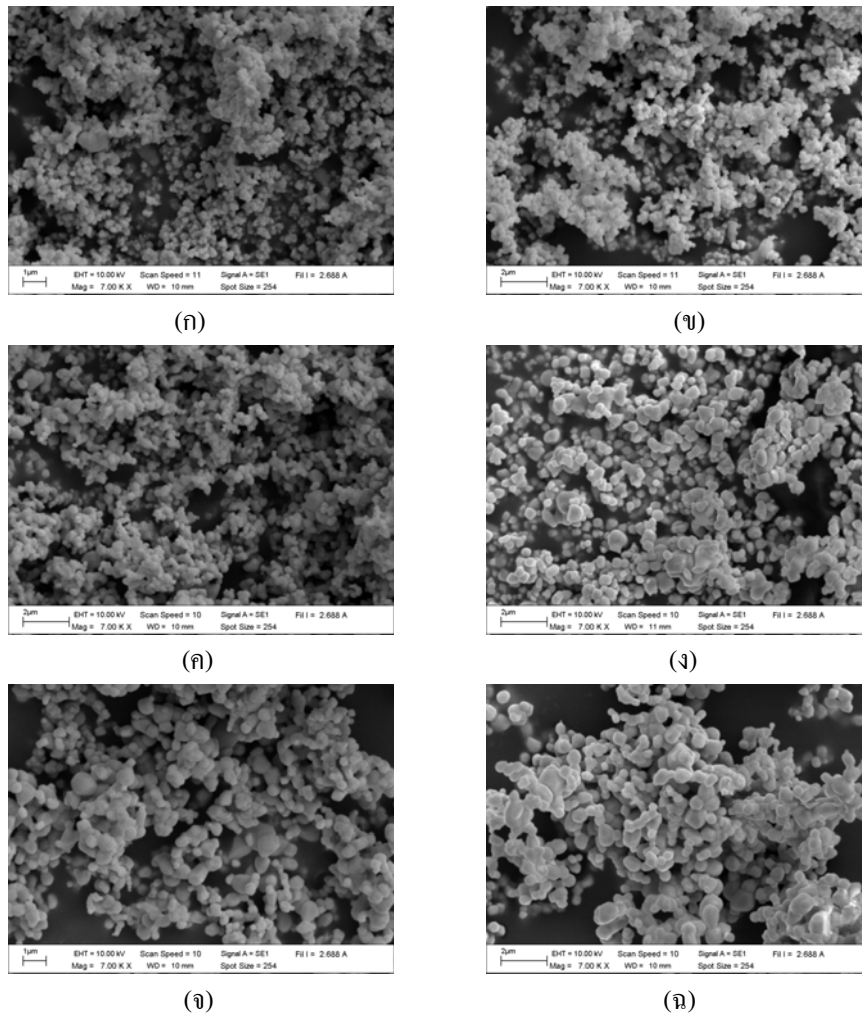
รูป 3 แลตทิซพารามิเตอร์  $c$  และ  $a$  ของผงผลึก  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{TiO}_3$  ที่เคาเคลไชน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

รูป 3 แสดงค่าคงที่แลตทิซพารามิเตอร์  $c$ ,  $a$  ของผงผลึก  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{TiO}_3$  โดยสามารถหาได้จากสมการที่ 2

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

พบว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $c$  มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ในขณะที่แลตทิซพารามิเตอร์  $a$  มีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น อัตราส่วน  $c/a$  ของผงผลึกเลดแบเรียมไททานตแสดงในตาราง 1 พบว่าอัตราส่วน  $c/a$  มีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยอัตราส่วน  $c/a$  ลดลงจากประมาณ 1.064 เหลือประมาณ 1.058 ทั้งนี้เนื่องจากเซรามิกแบเรียมไททานตมีอัตราส่วน  $c/a$  ประมาณ 1.010 (Asare, T.A., 2004) ดังนั้นเมื่อเติมแบเรียมไอออนลงไปในเลดไททานตจึงทำให้อัตราส่วน  $c/a$  ลดลง คำนวณปริมาตรของหน่วยเซลล์จากค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $c$  และ  $a$  พบว่าปริมาตรของหน่วยเซลล์มีค่าเกือบคงที่เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์ต่างกัน โดยมีปริมาตรหน่วยเซลล์เฉลี่ยประมาณ 62.4 ลูกบาศก์อังสตรอม ดังแสดงในตาราง 1

รูป 4 แสดงภาพถ่ายผงผลึก  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{TiO}_3$  ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจากการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของผงผลึกเลดแบเรียมไททานตที่ได้จากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าอนุภาคมีลักษณะกลม เกิดการละลายและหลอมรวมกันมากขึ้นทำให้ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มขึ้น โดยมีขนาดอนุภาคอยู่ระหว่าง 0.10 ถึง 0.31, 0.12 ถึง 0.37, 0.25 ถึง 0.42, 0.18 ถึง 0.72, 0.30 ถึง 0.84 และ 0.33 ถึง 1.20 ไมโครเมตร เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600, 700, 750, 800, 850 และ 900 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกเลดแบเรียมไททานตที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กันแสดงในตาราง 1



รูป 4 รูปถ่ายจากกล้อง SEM ของผงผลึก  $(\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10})\text{TiO}_3$  ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดย (ก) 600 °C, (ข) 700 °C, (ค) 750 °C, (ง) 800 °C, (จ) 850 °C และ (ฉ) 900 °C

#### สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองเตรียมผงผลึกเลดแบเรียมไททานेटโดยวิธีผสมออกไซด์ โดยเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน พบว่าสามารถเตรียมผงผลึกเลดแบเรียมไททานेट โดยการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส สอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ทางความร้อน DTA และ TGA และโดยอาศัยข้อมูลจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกที่เตรียมได้ พบว่าแลตทิซพารามิเตอร์  $c$  และอัตราส่วน  $c/a$  มีแนวโน้มลดลง ในขณะที่แลตทิซพารามิเตอร์  $a$  เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้อัตราส่วน  $c/a$  ของผงผลึกเลดแบเรียมไททานेटที่มีความบริสุทธิ์ ( $\leq 1.060$ ) มี



ค่าลดลงอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับอัตราส่วน  $c/a$  ของเลดไททาเนต ( $\geq 1.064$ ) ปริมาตรหน่วยเซลล์มีแนวโน้มคงที่ในทุกอุณหภูมิ จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของผลึกเลดเบเรียมไททาเนตด้วยพบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นอนุภาคมีขนาดเพิ่มขึ้นเนื่องจากที่อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทำให้อนุภาคเกิดการละลายและรวมตัวกัน ทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น

### กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่สนับสนุนทุนวิจัย ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ และศูนย์ปฏิบัติการวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่สนับสนุนเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำวิจัย

### เอกสารอ้างอิง

- Arya, P.R., Jha, P., Subbanna, G.N. and Ganguli, A.K. (2003). Polymeric Citrate Precursor Route to The Synthesis of Nano-sized Barium Lead Titanates. *Materials Research Bulletin*, 38, 617.
- Asare, T.A. (2004). Fabrication and damping behavior of particulate BaTiO<sub>3</sub> ceramic reinforced copper matrix composites. M.S. Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, USA.
- Hashimoto, K., Tsuruta, T., Morinaka, K. and Yoshiik, N. (2000). High Performance Human Information and Sensor. *Sensors Actuators*, 79, 46.
- Ikegami, S., Udea, I. and Nagata, T. (1971). Electromechanical Properties of PbTiO<sub>3</sub> Ceramics Containing La and Mn. *Journal of the Acoustical Society of America*, 50, 1060.
- Ito, Y., Nagatsuma, K.K., Takeuchi, H. and Jyomura, S. (1981). Surface Acoustic Wave and Piezoelectric Properties of (Pb,Ln)(Ti,Mn)O<sub>3</sub> Ceramics (Ln=rare earths). *Journal of Applied Physics*, 52, 4479.
- Jaffe, B., Cook, W., and Jaffe, H. (1971). *Piezoelectric Ceramics*, London: Academic Press.
- Keizer, K. and Burggraaf, A. J. (1976). The Ferroelectric Phase Transition of Rare Earth Oxide Substituted Lead Titanate Ceramics. *Ferroelectrics*, 14, 671.
- Powder Diffraction File, Card No. 06-0452. (2000). Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) PDF-4, International Center for Diffraction Data (ICDD).
- Shenglin, J., Xuli, Z., Xiaozhen, W. and Xianghong, W. (1995). Investigation on Anisotropy in Piezoelectric Properties of Modified PbTiO<sub>3</sub> Ceramics. *Piezoelectric Acoustical*, 17, 26.

- Suwannasiri, T. and Safari, A. (1993). Effect of Rare-Earth Additives on Electromechanical Properties of Modified Lead Titanate Ceramics. *Journal of American Ceramic Society*, 76, 3155.
- Takahashi, T. (1990). Lead Titanate Ceramics with Large Piezoelectric Anisotropy and Their Application. *Ceramics Bulletin*, 69, 691.
- Takeuchi, H., Jyomura, S., Yamamoto, E. and Ito, Y. (1982). Electromechanical Properties of  $(\text{Pb,Ln})(\text{Ti,Mn})\text{O}_3$  Ceramics (Ln= rare earth). *Journal of the Acoustical Society of America*, 72, 1114.
- Yamashita, Y., Yokoyama, K., Honda, H. and Takahashi, T. (1981).  $(\text{Pb,Ca})[(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{Ti}]\text{O}_3$  Piezoelectric Ceramics and Their Applications. *Japanese Journal of Applied Physics*, 20, 183.
- Yang, W.D. and Haile, S.M. (2006). Characterization and Microstructure of Highly Preferred Oriented Lead Barium Titanate Thin Film on MgO (100) by Sol-gel Process. *Thin solid films*, 510, 55.
- Yang, W.D. and Haile, S.M. (2006). Influences of Water Content on Synthesis of  $(\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})\text{TiO}_3$  Materials Using Acetylacetone as Chelating Agent in a Sol-gel Process. *Journal of the European Ceramics society*, 26, 3203.