

## Study Of The Reaction Kinetics Of The Formation Of Barium Titanate By Heat Treatment

Dr. Badr Mohammad Al aaraj\*  
Leen Mohammad Ismaeel\*\*

(Received 28 / 2 / 2022. Accepted 29 / 5 /2022)

### □ ABSTRACT □

Barium titanate powder was prepared from barium carbonate and titanium dioxide using the the solid state reaction method..

In this research, two methods have been demonstarted to determine the fraction reacted temperature of barium titanate components, where the first method depends on the traditional first - and second derivatives, while the second method has been based on modeling the experimental data of reacted fraction with temperature, then a mathematical relationship has been presented using statistic SPSS program.

After that, the first -and second derivatives have been taken of this relation with graphs related to it.

**Keywords:** Barium titanate, reaction rate, first -and second derivatives, reactant fraction, solid state reaction.

---

\* Professor, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria email: badr.alaaraj59@gmail.com

\*\*Postgraduate Student (PhD), Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria. leenismaeel81@gmail.com

## دراسة حركية تفاعل تشكل تيتانات الباريوم بالمعالجة الحرارية

د. بدر محمد الأعرج \*

لين محمد اسماعيل \*\*

(تاريخ الإيداع 28 / 2 / 2022. قُبل للنشر في 29 / 5 / 2022)

### □ ملخص □

تم تحضير مسحوق تيتانات الباريوم BaTiO<sub>3</sub> انطلاقاً من كربونات الباريوم BaCO<sub>3</sub> وثنائي أكسيد التيتانيوم TiO<sub>2</sub> بطريقة تفاعل الحالة الصلبة.

قدم في هذا البحث طريقتان لتحديد درجة تفاعل مكونات تيتانات الباريوم الموافقة للجزء الأعظمي المتفاعل، حيث تعتمد الطريقة الأولى على المشتق الأول والثنائي التقليديين، والطريقة الثنائية على نمذجة القيم التجريبية ما بين قيم الجزء المتفاعل (Fraction Reacted) وقيم درجات الحرارة المطبقة، تم التوصل إلى علاقة رياضية مناسبة باستخدام برنامج SPSS الاحصائي، وإجراء المشتقين الأول والثنائي، والرسومات البيانية المتعلقة بها.

**الكلمات المفتاحية:** تيتانات الباريوم، سرعة التفاعل، المشتق الأول والثنائي، الجزء المتفاعل، تفاعل الحالة الصلبة.

\* أستاذ - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية، email: badr.alaaraj59@gmail.com

\*\* طالبة دكتوراه - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية، email: leenismaeel81@gmail.com

**مقدمة:**

يتم تشكيل نيتانات الباريوم BaTiO<sub>3</sub> من خلال التفاعل الكيميائي للمكونات الداخلة في تركيبة كربونات الباريوم BaCO<sub>3</sub> وثنائي أكسيد التيتانيوم TiO<sub>2</sub> في تفاعلات الحالة الصلبة.

**• أنواع التفاعلات الكيميائية:**

يعرف التفاعل الكيميائي بأنه التغيرات الكيميائية التي تحدث للمكونات المتفاعلة A, B, C, D ، ثم الوصول إلى نواتج الخرج. وهنا نذكر بعض أنواع التفاعلات:

- (a) تفاعل المكونات ذات الطور الواحد (تفاعلات متجانسة).
- (b) تفاعل المكونات المتواجدة في أطوار مختلفة حيث يلعب السطح الفاصل بين الأطوار دوراً مهماً في التفاعل.
- (c) تفاعلات الإزاحة المفردة والمضاعفة:
- الإزاحة المفردة:  $A + BC \rightarrow AC + B$
- الإزاحة المضاعفة:  $AB + CD \rightarrow AD + CB$
- (d) تفاعلات التفكك والتركيب:  $A + B \rightarrow AB ; AB \rightarrow A + B$
- (e) تفاعلات الأكسدة والإرجاع.
- (f) التفاعلات الكيميائية الناشئة للحرارة (Exothermic) والتفاعلات الكيميائية الماصة للحرارة (Endothermic)[1].

**• المعادلة العامة لحركية التفاعل:**

تعالج دراسة حركية التفاعل جوانب عديدة من التفاعل الكيميائي مثل: تحديد سرعة التفاعل بدلالة درجة الحرارة، وطاقه التنشيط (الطاقة اللازمة لبدء التفاعل).... إلخ.

نعتبر  $\alpha$  الجزء المتفاعل عند الزمن  $t$  ،  $f(\alpha)$  تابع ما يمثل نموذج التفاعل، فإننا نعبر عن معدل تفاعل الحالة الصلبة وفق معادلة Arrhenius التالية [2,3]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

حيث أن: A معامل ثابت.

$R = 8.31 \frac{J}{mol.K}$  ثابت الغاز العام، T درجة الحرارة المطلقة،  $E_a$  طاقة تنشيط التفاعل.

عندما نكتب المعادلة (1) بصيغة التكامل، والمتحولين  $t$  ،  $\alpha$  مستقلين (يمكن فصلهما):

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^t \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt$$

نسمي تكامل الطرف الأيسر بالتابع  $g(\alpha)$  نجد:

$$g(\alpha) = A \int_0^t \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt \quad (2)$$

**• طرائق تحديد الجزء المتفاعل  $\alpha$  (Fraction Reacted):**

توجد عدة طرائق تجريبية لتحديد  $\alpha$  منها:

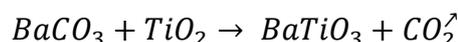
- (a) طريقة التحليل الحراري الوزني TG حيث يتضمن المخطط التجريبي منحنى الفقد الوزني، ومنحنى تحولات الأطوار، وهي الطريقة المتبعة في البحث.

تحدد  $\alpha$  من العلاقة التالية:

$$\alpha = \frac{W_i - W_T}{W_i - W_e} \quad (3)$$

حيث أن:  $W_i$  الوزن الابتدائي لمزج المساحيق قبل بداية التفاعل،  $W_T$  وزن المسحوق عند درجة الحرارة  $T$ ،  $W_e$  وزن المسحوق عند نهاية التفاعل.

(b) نماذج انعراج أشعة-X: بعد المعالجة الحرارية متساوية الحرارة  $T$  لمدة  $t$  ساعة لخلط المسحوق المتفاعل التالي:



نأخذ من نماذج الانعراج شدة ارتفاعات القمم المميزة لمكونات التفاعل كما في العلاقة الآتية:

$$\alpha = \frac{I(hkl)_{BaTiO_3}}{I(hkl)_{BaTiO_3} + I(hkl)_{BaCO_3} + I(hkl)_{TiO_2}} \quad (4)$$

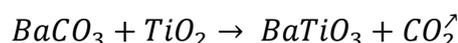
### أهمية البحث وأهدافه:

يهدف البحث إلى دراسة سلوك منحنى الجزء المتفاعل لمكونات تيتانات الباريوم بدلالة المعالجة الحرارية في المجال  $520-690^{\circ}C$ ، وتحديد النهايات الحدية ونقاط الانعطاف على هذا المنحنى باستخدام المشتق الأول والمشتق الثاني بالطريقة العددية، ثم وضع نموذج رياضي لهذا المنحنى، ومقارنة النتائج بين الطريقة العددية وطريقة النمذجة.

### طرائق البحث ومواده:

#### A. تحضير المركب $BaTiO_3$ :

لتحضير مركب تيتانات الباريوم نأخذ وزناً مولياً بنسبة 1:1 من كربونات الباريوم  $BaCO_3$  مع ثنائي أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$ ، وفق التفاعل [4]:



يحتوي الجدول (1) طريقة تحضير العينة  $BaTiO_3$ :

الجدول (1): الوزن الجزيئي والوحدة الوزنية للأكاسيد الداخلة في التفاعل.

Materials	No(1): $BaCO_3$	No(2): $TiO_2$
Mwt (g)	$W_1=194.34$	$W_2 = 77.88$
Total Weight	$W_T=272.22$	
Weight Fraction Unit $U_i = \frac{W_i}{W_T} ; i=1, 2$	$u_1=0.72$	$u_2=0.28$

للحصول على عينة من تيتانات الباريوم وزنها خمس غرامات نضرب الوحدة الوزنية  $U_i$  لكل أكسيد بوزن العينة.  
- مراحل تحضير مسحوق العينة:

نخلط المساحيق المأخوذة من كل أكسيد مع بعضها البعض، ثم نضع المسحوق المحضّر في وعاء ضمنه مغناطيس، ونضعه على المخلط المغناطيسي. بعد ذلك نقوم بالخلط لمدة أربع ساعات من أجل الحصول على تجانس في عملية المزج والخلط للمكونات بعضها مع بعض، حيث نقوم بمزج المسحوق بالماء المقطر.

بعد ذلك يوضع المسحوق على مجفف على تماس مباشر مع الهواء حتى يتبخّر الماء (عملية الحرق بالهواء) ثم نجري عملية تليدين أولية (Pre-sinter) داخل الفرن عند درجة حرارة (900°C). عندما تصل درجة حرارة الفرن إلى (900°C) نثبت هذه الدرجة لمدة أربع ساعات، ثم نطفئ الفرن أي نوقف عملية التليدين، ونترك العينة داخل الفرن حتى تبرد وتصبح بدرجة حرارة الغرفة، وتكون العينة عندئذ قد تخلصت من الشوائب التي تتبخّر عند درجات الحرارة العالية. بعد ذلك نقوم بطحن المسحوق الملدن بالمرحلة الأولى لمدة لا تقل عن أربع ساعات، ويغزبل الناتج في منخل قطره من رتبة المكيرون.

الآن نضع المسحوق في الخلاط مع مازج وهو الماء المقطر (وذلك لأن المواد اللاعضوية غير الشرة للرطوبة كالمواد التي استخدمت في هذا البحث تحل بالماء المقطر، بينما المواد العضوية فتحل باللاستيون) من أربع إلى ست ساعات، ثم نقوم بعد ذلك بالتجفيف بتماس مع لهواء (على السخان).

ومن ثم نجري عملية تليدين ثنائية (Sinter) أي نضع المسحوق الناتج بالفرن عند درجة حرارة تصل إلى (900°C) لكي نحصل على البنية البلورية للمركب بشكل صحيح.

بعد ذلك تضاف مادة رابطة للمخلوط وهي بولي فينيل الكحول (PVA)، ثم يضغط المخلوط على هيئة أقراص قطرها 10 mm وسماكتها 1 mm عند ضغط  $10 \text{ ton/cm}^2$  [5,6].

من ثم توضع الأقراص في الفرن الحراري عند الدرجة  $1200^\circ\text{C}$  لمدة أربع ساعات لكي تتشكل البنية وتتماسك. وقد تم التأكد من التشكل والبيئة البلورية باستخدام أشعة-X.

#### B. الطريقة العددية التقليدية، وطريقة النمذجة:

##### ❖ النمذجة:

من منحنى TG لتفاعل  $\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$  عند التسخين بمعدل  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  الشكل (1)، تم الحصول على قيم الجزء المتفاعل  $\alpha$  باستخدام طريقة منحنى التحليل الحراري الوزني TG ضمن المجال الحراري  $(520-690)^\circ\text{C}$ ، بمعدل تسخين  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ، وتم الحصول على البيانات من العلاقة (3).

ويبين الشكل (2) منحنى الجزء المتفاعل  $\alpha$  بدلالة درجات الحرارة.

وقد استخدمنا نمذجة الانحدار غير الخطية (Nonlinear Regression Analysis (NLRA)، وحصلنا على النموذج الرياضي التالي باستخدام برنامج SPSS الاحصائي:

$$\alpha = \frac{100}{(1+\exp(-0.068*(T-600)))} \quad (5)$$

ولتحديد القيمة العظمى لـ  $\alpha$  تم رسم المشتق الأول  $\frac{d\alpha}{dT}$  بدلالة درجات الحرارة T الشكل (3)، وكذلك رسم  $\frac{d^2\alpha}{dT^2}$  بدلالة درجات الحرارة الشكل (4) [7].

##### ❖ المشتق الأول (First Derivative-FD or 1st):

لإيجاد المشتقين تحلل المعطيات في الشكل (2) إلى متحول مستقل T ومتحول تابعي  $\alpha$ . بعد ذلك، نتبع الخطوات التالية [8]:

1- نحدد تزايد قيمة الخطوة h للمتحول المستقل:

$$h = \frac{T_f - T_i}{n}$$

حيث:  $T_f, T_i$  القيمة الابتدائية والنهائية لقيم المتحول المستقل،  $n$  عدد الخطوات.

2- نحسب متوسط كل قيمتين متتاليتين للمتحول  $T$ :

$$\bar{T}_{1st} = \frac{T_{i+1} + T_i}{2}$$

وحسبنا المتوسط باستخدام كود Matlab التالي:

%Matlab Code

- 1) T=[520 530 ..... 700];
- 2) y=diff(T,1,2)
- 3) Y=mean([T(1:end-1);T(2:end)])

3- نوجد الفرق بين كل قيمتين متتاليتين للمتحول التابعي (الجزء المتفاعل)  $\alpha$  أو المتحول المستقل:

$$\Delta\alpha = (\alpha_{i+1} - \alpha_i) \quad \text{عن طريق الأمر } diff(\alpha) \text{ وفق الخطوة الثانية من الكود:}$$

$$4- \text{ نحسب المشتق الأول: } FD = \frac{\Delta\alpha}{\Delta T}$$

$$5- \text{ نرسم قيم } FD \text{ بدلالة المتوسط } \bar{T}_{1st}$$

❖ المشتق الثاني (Second Derivative-SD or 2nd):

1- نحسب متوسط المتحول المستقل في حالة المشتق الأول  $\bar{T}_{1st}$  وفق الخطوة الثالثة من الكود السابق [8,9]:

$$\bar{T}_{2nd} = (\bar{T}_{i+1} + \bar{T}_i)/2$$

2- نوجد الفرق بين كل قيمتين متتاليتين لقيم المشتق الأول، أي:

$$\Delta(FD) = (FD)_{i+1} - (FD)_i$$

3- نحسب قيم المشتق الثاني:

$$SD = \Delta(FD)/\bar{T}_{2nd}$$

4- نرسم قيم SD بدلالة  $\bar{T}_{2nd}$ .

## النتائج والمناقشة:

يبين الشكل (2) تغيرات  $\alpha$  بتابعة درجة الحرارة  $T$  بمعدل تسخين  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

تم التحليل من خلال تقسيم المنحني إلى ثلاثة أقسام متتالية؛ الأول في بداية التفاعل في نطاق درجة الحرارة من  $520-560^\circ\text{C}$ ، والثاني في نطاق درجة الحرارة من  $560$  إلى  $620^\circ\text{C}$  حيث يحدث معظم التفاعل، والثالث في نطاق درجة الحرارة من  $620$  إلى  $690^\circ\text{C}$  في نهاية التفاعل. يمكن ملاحظة أن هذه الأقسام الثلاثة تتميز بمعدلات تفاعل مختلفة [10,11]. يتضمن الجدول (2) القيم المحسوبة لتطبيق طريقة التحليل العددي للمشتق الأول والمشتق الثاني للجزء المتفاعل.

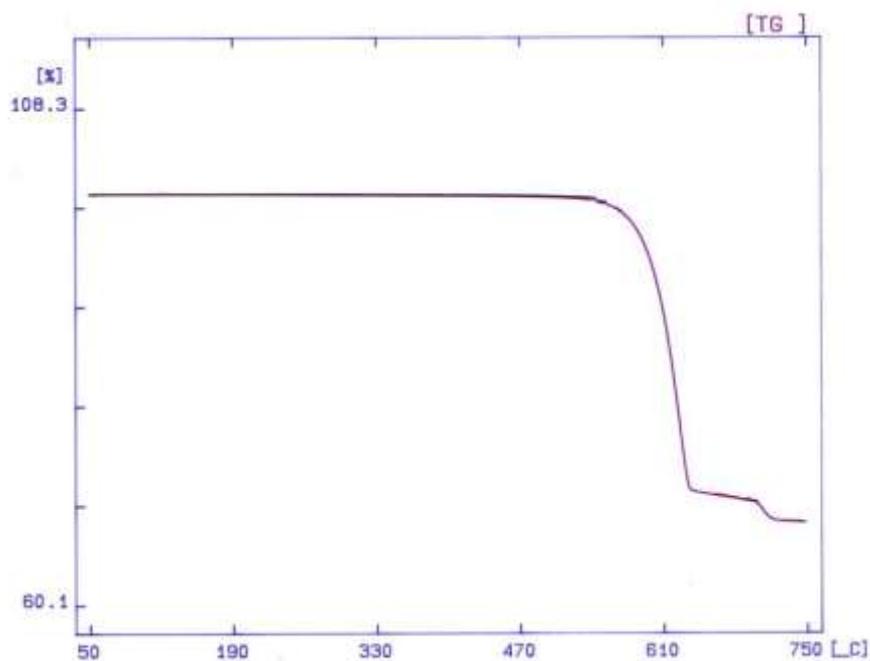
الجدول (2): قيم المشتق الأول والمشتق الثاني للجزء المتفاعل.

T°C	$\alpha$	$\Delta T^\circ C$	$\Delta\alpha$	$\Delta\alpha/\Delta T$	$\bar{T}_{1st}$	$\Delta\bar{T}_{1ST}$	$\Delta(\frac{\Delta\alpha}{\Delta T})$	$\bar{T}_{2nd}$	$\Delta\bar{T}_{2nd}$	$\frac{\Delta(\frac{\Delta\alpha}{\Delta T})}{\Delta\bar{T}_{2nd}}$
520	0.001	10	0.02	0.002	525	10	-0.0011	530	10	-0.00011
530	0.021	10	0.009	0.0009	535	10	0.0021	540	10	0.00021
540	0.03	10	0.03	0.003	545	10	0.001	550	10	0.0001
550	0.06	10	0.04	0.004	555	10	0.001	560	10	0.0001
560	0.1	10	0.05	0.005	565	10	0.004	570	10	0.0004
570	0.15	10	0.09	0.009	575	10	-0.003	580	10	-0.0003
580	0.24	10	0.06	0.006	585	10	0.009	590	10	0.0009
590	0.3	10	0.15	0.015	595	10	0.002	600	10	0.0002
600	0.45	10	0.17	0.017	605	10	0.002	610	10	0.0002
610	0.62	10	0.19	0.019	615	10	-0.011	620	10	-0.0011
620	0.81	10	0.08	0.008	625	10	-0.006	630	10	-0.0006
T°C	$\alpha$	$\Delta T^\circ C$	$\Delta\alpha$	$\Delta\alpha/\Delta T$	$\bar{T}_{1st}$	$\Delta\bar{T}_{1ST}$	$\Delta(\frac{\Delta\alpha}{\Delta T})$	$\bar{T}_{2nd}$	$\Delta\bar{T}_{2nd}$	$\frac{\Delta(\frac{\Delta\alpha}{\Delta T})}{\Delta\bar{T}_{2nd}}$
630	0.89	10	0.02	0.002	635	10	0.001	640	10	0.0001
640	0.91	10	0.03	0.003	645	10	-0.002	650	10	-0.0002
650	0.94	10	0.01	0.001	655	10	0.001	650	10	0.0001
660	0.95	10	0.02	0.002	665	10	-0.001	660	10	-0.0001
670	0.97	10	0.01	0.001	675	10	0	670	-	-
680	0.98	10	0.01	0.001	685	-	-	-	-	-
690	0.99	-	-	-	-	-	-	-	-	-

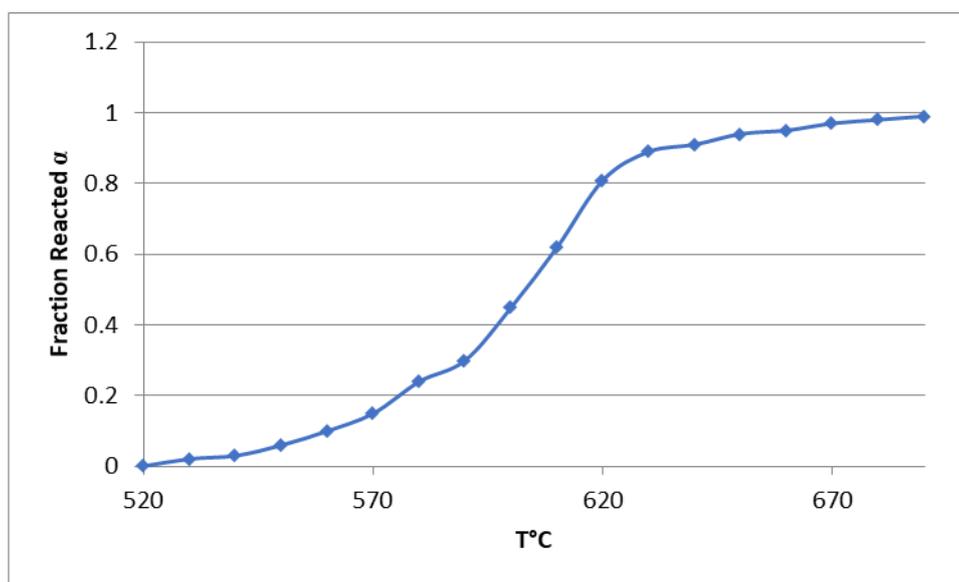
من المعروف رياضياً أن حدي المشتق الأول والمشتق الثاني يساهمان في حدود نشر التابع الرياضي من أجل إظهار سرعة تغير الجزء المتفاعل والقيم القصوى ونقاط الانعطاف على مخططات المشتق الأول والثاني.

■ منحنى المشتق الأول: لقد لاحظنا أن ميل الجزء المتفاعل  $\alpha$  أعظمي عند نقطة الانعطاف. وهذا يعني أن سرعة تغير  $\alpha$  تزداد بزيادة درجة الحرارة وفق خطوة  $10^\circ C/min$  وتكون أعظمية في هذه النقطة (قمة المنحني)، ونجد هذه النقطة تقع عند  $T=600^\circ C$ ، الشكل (3)، حيث حسبت هذه القيمة باستخدام نموذج رياضي، بينما في الجدول السابق حسبت القيم بطريقة عددية.

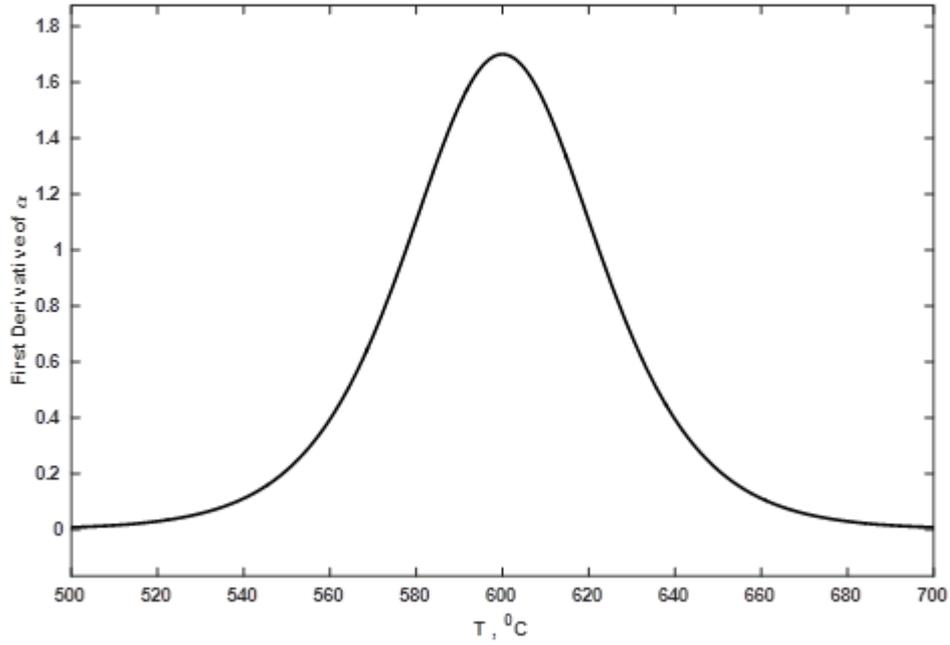
■ منحنى المشتق الثاني: يفيدنا المشتق الثاني في تخفيض الارتياب الشكل (4)، وينبغي أن يتقاطع منحنى المشتق الثاني مع المحور الصفري التي توافق نقطة النهاية العظمى، ويمثل المشتق الثاني سرعة تغير المشتق الأول بتغير درجة الحرارة [12].



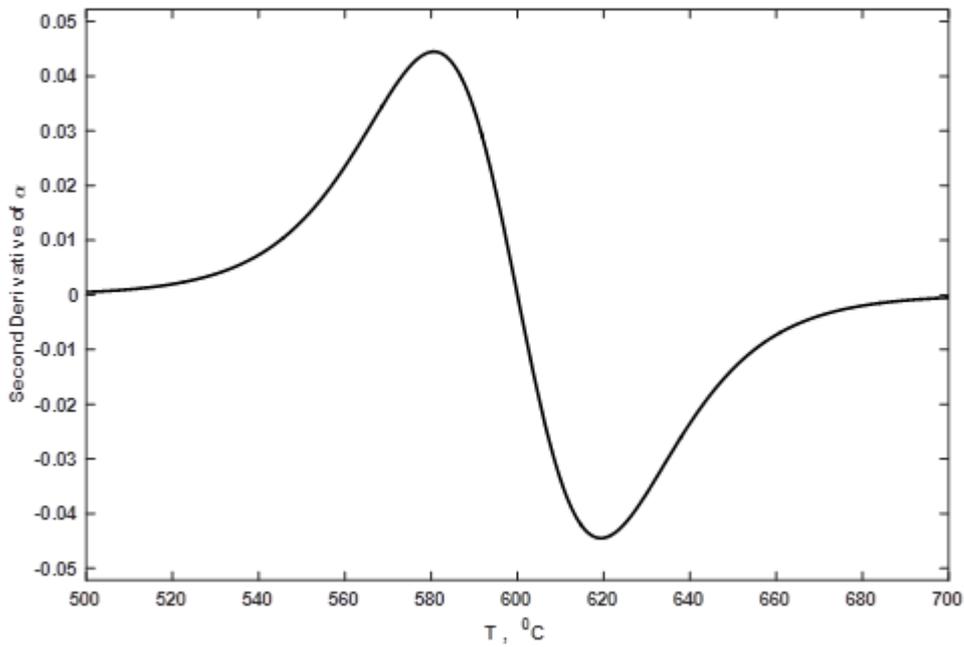
شكل (1): منحنى TG ، تم الحصول عليه من أجل تفاعل  $\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$  ، عند التسخين بمعدل  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .



شكل (2): الجزء المتفاعل ( $\alpha$ ) من منحنى TG ، تم الحصول عليه من أجل تفاعل  $\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$  ، عند التسخين بمعدل  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

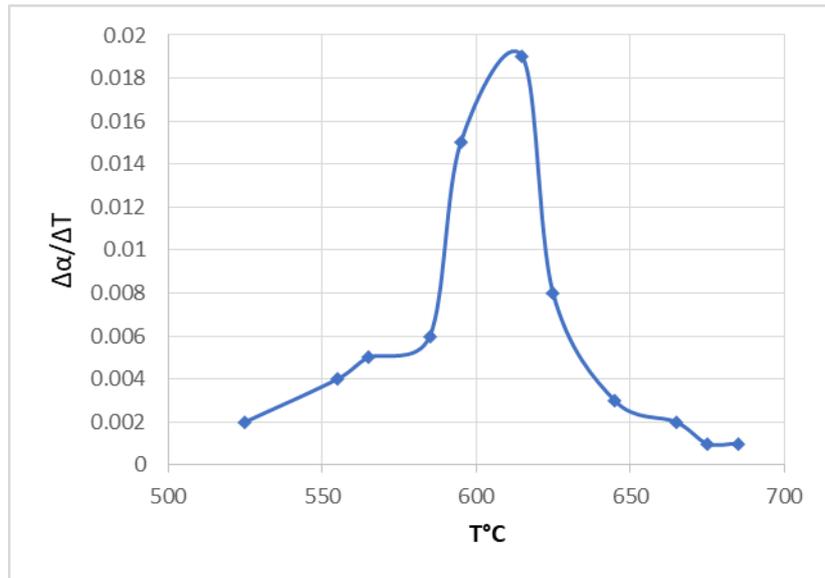


شكل (3): المشتق الأول للجزء المتفاعل ( $\alpha$ ) بدلالة درجة الحرارة  $T$ .



شكل (4): المشتق الثاني للجزء المتفاعل ( $\alpha$ ) بدلالة درجات الحرارة.

يبين الشكل (5) مخطط المشتق الأول بطريقة التحليل العددي.



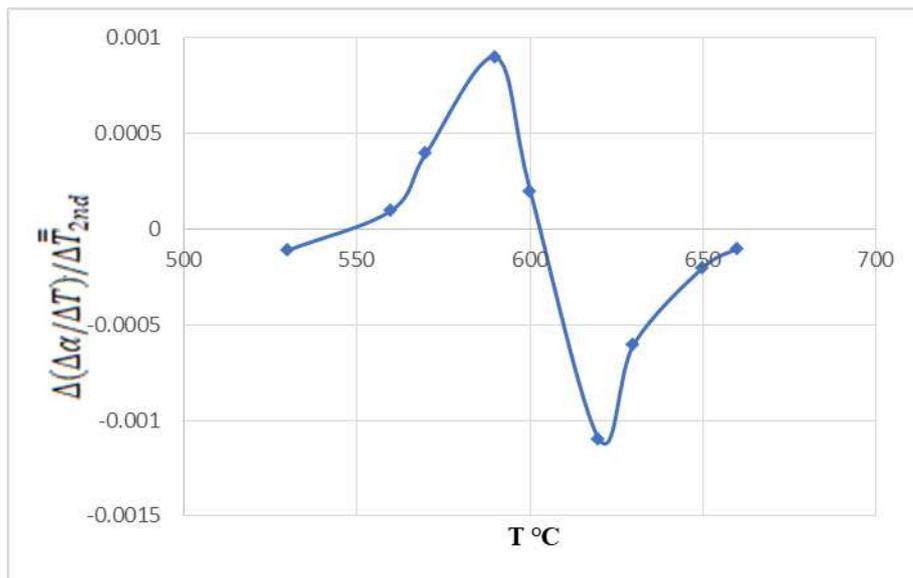
شكل (5): المشتق الأول للجزء المتفاعل (α) بدلالة درجة الحرارة T.

نلاحظ من هذا الشكل أن نقطة النهاية العظمى تعاني إنزياحاً نحو اليمين بالمقارنة مع مخطط النمذجة، كما تم عدم إدراج بعض النقاط الشاذة وذلك بعد المقارنة مع منحنيات النمذجة السابقة.

ونتوقع أن الأمر يتعلق بقيمة تزايد الخطوة في درجة التسخين حيث كلما كانت قيمة الخطوة صغيرة كلما أصبحت نقطة النهاية أدق وأوضح.

لكن في دراستنا أخذت قيمة الخطوة  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  عند عملية التسخين.

يبين الشكل (6) مخطط المشتق الثاني والقيم الحدية ونقطة النهاية العظمى (نقطة تقاطع المنحني مع المحور الصفري). وتمثل هذه النقطة الجزء الاعظمي للتفاعل.



شكل (6): المشتق الثاني للجزء المتفاعل (α) بدلالة درجة الحرارة T.

**الاستنتاجات والتوصيات:**

نستنتج من هذا البحث النقاط التالية:

- 1- يحصل التفاعل الأعظمي عند الدرجة  $T=600^{\circ}\text{C}$ .
- 2- تكون سرعة تغير  $\alpha$  شديدة عند نقطة القيمة العظمى (نقطة النهاية).
- 3- يوجد توافق بين نتائج الطريقة التقليدية العددية، ونتائج علاقة النمذجة المقترحة.
- 4- يخضع التفاعل إلى نمط تفاعل التركيب.
- 5- توصلنا إلى صيغة رياضية تصف سلوك الجزء المتفاعل حرارياً مع درجات الحرارة:

$$\alpha = \frac{a}{1 + \exp(-b(T - c))}$$

حيث أن المعاملات a,b,c مذكورة في نص البحث.

**References:**

- [1] Z. Peng; Y. Chen, *Preparation of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles in aqueous solutions*. Microelectronic Engineering, Elsevier, Vol.66, 2003, 102-106.
- [2] Y.H chen; Y.D Chen, *Kinetic study of Cu(II) adsorption on nanosized BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> photocatalysts*. Journal of Hazardous Materials, Elsevier, Vol. 185, 2011, 168-173.
- [3] V. Satava, *Mechanism And Kinetics From Non-Isothermal TG Traces*. Thermochemica Acta, Elsevier, Vol. 2, 1971, 423-428.
- [4] M. I. Buscaglia; Bassolin; V. Buscaglia, *Solid-State Synthesis Of Ultra Fine BaTiO<sub>3</sub> From Nanocrystalline BaCO<sub>3</sub> And TiO<sub>2</sub>*,. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 88, 2005, 2374-2379.
- [5] L. S-Seveyrat; A. Hajjaji; Y. Emziane; B. Guiffard; and D. Guyomar, *Re-investigation of synthesis of BaTiO<sub>3</sub> by conventional solid-state reaction and oxalate coprecipitation route for piezoelectric applications*. Ceramics International, Elsevier, Vol. 33, 2007, 35-40.
- [6] J. G. Lisoni; C. H. Lei; T. Hoffmann; and V. M. Fuenzalida, *Hydrothermal growth of BaTiO<sub>3</sub> on TiO<sub>2</sub> single crystals*. Surface Science, Elsevier, Vol. 515, 2002, 431-440.
- [7] E. K. Reza; A. M. Hasan; and S. Ali, *Model fitting approach to kinetic analysis of non-isothermal oxidation of molybdenite*. J. Chem. Eng., Iran, Vol. 26 [2], 2007, 119-123.
- [8] A. Beauger; J. C. Mutin; and J. C. Niepce, *Synthesis reaction of metatitanate BaTiO<sub>3</sub>: Part 1, effect of the gaseous atmosphere upon the thermal evolution of the system BaCO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>*. Journal of Materials Science, Vol. 18, 1983, 3041-3046.
- [9] A. Khawan; D. R. Flanagan, *Basics and applications of solid state kinetics: A pharmaceutical perspective*. Journal of Pharmaceutical Sciences, Vol. 95, 2006, 472.
- [10] A. Lotnyk; S. Senz; D. Hesse, *Formation of BaTiO<sub>3</sub> thin film from (110) TiO<sub>2</sub> rutile single crystals and BaCO<sub>3</sub> by solid state reactions*. Solid State Ionics, Vol. 177, 2006, 429.
- [11] C. J. Xiao; C. Q. Jin; X. H. Wang, *The fabrication of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics under high temperature and high pressure*. Journal of materials Processing Technology, Vol. 209, 2009, 2033-2037.
- [12] M. Allison, *Metrology and analysis of nano-particulate barium titanate dielectric material*. MSc Thesis, Kansas university, Manhattan, Kansas, 2007, 1-61.