

Yaş Kimya Yöntemi ile Nano BaTiO₃ Sentezi

Oğuzhan AVCIATA¹

¹ Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

e-posta: avciata@yahoo.com ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6423-6114>

Geliş Tarihi: 01.09.2019; Kabul Tarihi: 12.09.2019

Öz

Anahtar kelimeler
Baryum; Titanyum;
Baryum Titanat,
Piezoelektrik

Kurşun bazlı seramik piezoelektrik malzemeler üstün elektriksel özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılırlar. Fakat kurşun insan sağlığına zarar verdiği için bu malzemelerden gittikçe kaçınılmakta ve bu durum kurşun içermeyen piezoelektrik seramik malzeme araştırmaların önemini artırmaktadır. BaTiO₃ bu kurşun içermeyen piezoelektrik seramiklerden üzerinde çalışılan konulardan biridir. Bu çalışmada BaTiO₃ piezoelektrik seramik malzemesinin yaş kimya yöntemi ile sentezlenmesi hedeflenmiştir. Sentezlenen nano BaTiO₃ tozunun analizleri XRD, SEM ve FT-IR cihazlarıyla yapılmıştır.

Synthesis of Nano BaTiO₃ by Wet Chemistry Method

Abstract

Keywords
Barium; Titanium;
Barium Titanate;
Piezoelectric

Pb including piezoelectric ceramic materials are widely used because of their very high electrical properties. However, since lead is harmful to human health, these materials are increasingly avoided and this increases the importance of lead-free piezoelectric ceramic material research. BaTiO₃ is one of the topics studied on these lead-free piezoelectric ceramics. In this study, it is aimed to synthesize BaTiO₃ piezoelectric ceramic material by wet chemistry method. The synthesized nano BaTiO₃ powder was analyzed by XRD, SEM and FT-IR devices.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Piezoelektrik, kristal yapıdaki cisimlerin kendilerine dışarıdan uygulanan basınç miktarı ile orantılı olarak elektrik üretme özelliğine denir. Bu tür özellik simetri merkezine sahip olmayan kristal yapısındaki malzemelerde gözükür. Curie, uygulanan basınçla orantılı bir voltaj üreten sıkıştırılmış bazı kristal malzemelerin bir yüzünden diğer yüzüne bir voltaj uygulayarak malzemenin şeklinde bir değişiklik oluştuğunu gözlemlemiştir. Piezoelektriklik olarak adlandırılan bu karakteristik özellik kuvars ve turmalin gibi tek kristalli malzemelerde görülmektedir (Curie ve Curie 1880, Jaffe et al. 1971, Haertling et al. 1991, Lawver 2001, Piefort 2001, Panda 2009).

Piezoelektrik malzemelerden olan piezoelektrik kuvars, I. Dünya Savaşı esnasında ultrasonik dalgalar oluşturmak amacı ile sonar ve algılayıcılar olarak kullanılmıştır. Böylece ilk olarak piezoelektrik malzemeler laboratuvar ortamının dışında bir uygulamada kullanılmışlardır (Crawley ve Luis 1987).

1920'li yıllara gelindiğinde kuvars malzemeler osilatörün rezonans frekansının kontrolü için kullanılmaya başlandı. Bu gelişmeleri takip eden süreçte piezoelektrik malzemelerin mikrofonlar, ivme ölçerler, ultrasonik dönüştürücüler gibi birçok uygulama alanları olmuştur. Ancak yapılan çalışmalar sonunda, malzemelerin aletlerdeki performanslarının sınırlı olmasını ortadan kaldıracak düzeye ulaşmamışlardır.

Elektronik alanında gelişmelerin başlaması ile piezoelektrik malzemelerde de bir gelişme süreci başlamış oldu. İlk olarak ferroelektrik seramikler (piezoelektrik seramikler/piezoseramikler) bulundu ve bu buluş piezoelektrik malzemelerin kullanım alanlarını oldukça genişletti (Piefort 2001). Piezoelektrik malzemelerle, eyleyici ve algılayıcı maksadı ile kullanılarak, ses ve titreşim kontrolü yapılabileceği 1980'li yıllarda kanıtlanmıştır ve bu alanda araştırmalar günümüzde de devam etmektedir.

Mekanik ve elektrik enerjilerin birbirine dönüştürülmesini gerektiren her yerde piezoelektrik malzemeler kullanılır. Piezoelektrik malzemelerin bazı kullanım alanları şunlardır:

Su altı sonar (su altı görüntüleme, dinleme ve haberleşme), tıbbi ultrason (teşhis ve tedavi) ve ultrasonik yıkama banyoları, tahribatsız muayene (hata ve süreksizlik saptama), malzemede özellik saptama (yoğunluk, vizkozite, elastisite modülü), sensörler (gaz, basınç, nem) ve transformatörler, gaz ateşleyiciler (otomatik ateşleme sistemleri), mekatronik (ultrasonik motor uygulamaları).

Kurşun bazlı seramik piezoelektrik malzemeler üstün elektriksel özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılırlar. Fakat kurşun insan sağlığına zarar verdiği için bu malzemelerden gittikçe kaçınılmakta ve kurşun içermeyen piezoelektrik seramik malzeme araştırmaların önemi artmaktadır (Panda 2009). BaTiO₃ bu kurşun içermeyen piezoelektrik seramiklerden üzerinde çalışılan konulardan biridir (Panda 2009).

Son zamanlarda, baryum titanat üstün ferroelektrik, piezoelektrik ve termoelektrik özelliklerinden dolayı elektronik seramik endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Wagata et al. 2009, Nayak et al. 2014, Kao ve Yang 1996). Bu özellikler baryum titanatın mikroyapısı ile ilgilidir ve baryum titanat nano partikülleri bu özellikleri daha da geliştirmektedir (Mao et al. 2007, Zhang et al. 2006, Purwanto et al. 2007). Yüksek saflıktaki homojen baryum titanat nano partiküller sol-jel ve hidrotermal gibi yaş kimya metodları ile sentezlenebilmektedir (Ciftci et al.

2001, Hennings et al. 1992, Veith et al. 2000). Bu yöntemlerden başka modifiye polimerik öncü katkılar ile nano baryum titanat partikülleri sentezlemek de mümkündür (Tian et al. 2014).

Bu çalışmada BaTiO₃ piezoelektrik seramik malzemesinin yaş kimya yöntemi ile sentezlenmesi hedeflenmiştir. Sentezlenen nano BaTiO₃ tozunun analizleri XRD, SEM ve FT-IR cihazlarıyla yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Nano boyutlu BaTiO₃ tozları özellikleri Tablo 1'de belirtilen Ba(OH)₂, Ti(OPri)₄, C₂H₅OH, H₂O ve HCOOH kimyasal maddeleri kullanılarak sol-jel ve hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir (Mohammadi et al. 2009, Qi et al. 2015).

Tablo 1: Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı-Üretici	Kimyasal Formülü	Safılık
Baryum Hidroksit-Merck	Ba(OH) ₂	%100
Etanol-Merck	C ₂ H ₅ OH	>%99,5
Saf Su-Millipore	H ₂ O	%100
Formik Asit-Merck	HCOOH	%99
Ti İzopropoksit-Merck	Ti(OPri) ₄	%99

0,1 mol Ba(OH)₂.8H₂O alınarak manyetik karıştırıcı yardımıyla 22,5 ml saf su içinde reflüks edilerek çözüldü. 0,1 mol Ti(OPri)₄, 50 ml 2-propanol içine koyularak karıştırıldı. Bu iki karışım, birleştirilerek sürekli karıştırıldı. Elde edilen çözeltinin bir kısmı sol-jel prosesi için ayrıldı. Kalan kısım teflon kaba koyularak hidrotermal sentez işlemi 250°C'de gerçekleştirildi. Sol-jel yönteminden elde edilen toz 600°C'lik ısıtma tabii tutuldu. Tablo 2'de deneysel çalışmada sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki BaTiO₃ tozlarının kısa isimlerinin gösterilişi yer almaktadır.

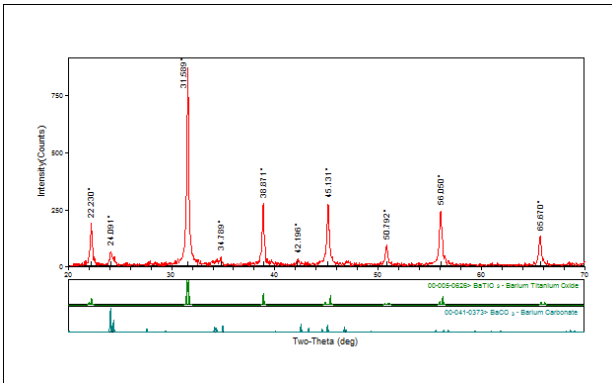
Tablo 2: Sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki BaTiO₃ tozlarının kısa isimlerinin gösterilişi

Kompozisyon Adı	Kısa ismi
Ba(OH) ₂ + Ti(OPri) ₄ Sol-Jel tozu	Ba(OH) ₂ + Ti izo SJ
Ba(OH) ₂ + Ti(OPri) ₄ Hidrotermal tozu	Ba(OH) ₂ + Ti izo HT

Yüksek saflıkta baryum titanat elde etmek için reaksiyon genellikle argon atmosferi altında veya CO₂ içermeyen su kullanılarak yürütülmektedir (Kerchner et al. 1998). Buna bir seçenek olarak örnek, Eckert ve arkadaşları tarafından tavsiye edilen şekilde formik asit ile yıkanabilir (Eckert et al. 1996). Bu çalışmada formik asit kullanılarak BaCO₃ fazlarının ortamdan uzaklaştırılması sağlandı.

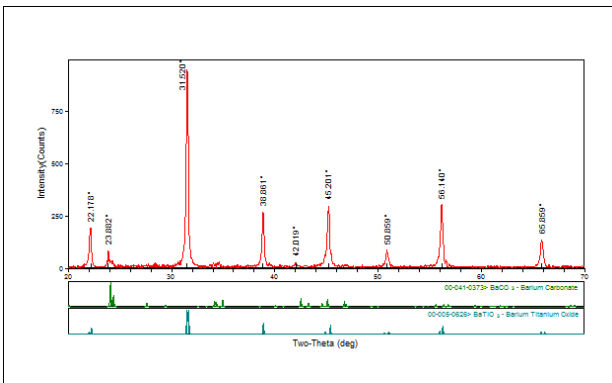
3. Bulgular

Sentezlenen nano boyutlu tozların kristal fazlarını belirlenmesi ve kristal boyutlarının hesaplanması için Rigaku marka D-Max 2200 X-ışınları kırınım cihazı kullanılmıştır.



Şekil 1: Ba(OH)₂ ve Ti(OPri)₄ kullanılarak hidrotermal yöntem ile elde edilen BaTiO₃ tozuna ait XRD spektrumu

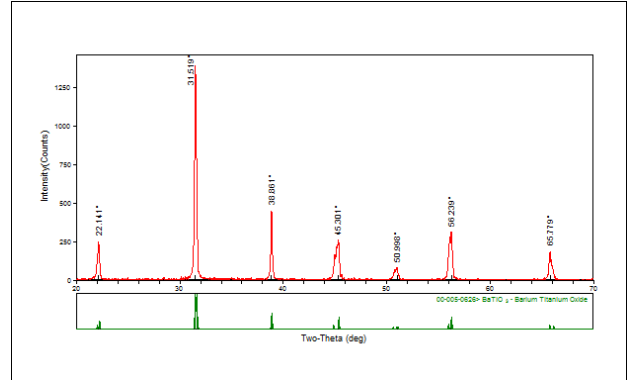
Şekil 1'de BaTiO₃ eldesi sağlanmış ancak yapıda BaCO₃ safsızlığı gözlemlenmiştir.



Şekil 2: Ba(OH)₂ ve Ti(OPri)₄ kullanılarak sol-jel yöntemi ile edilen BaTiO₃ tozunun 600°C XRD spektrumu

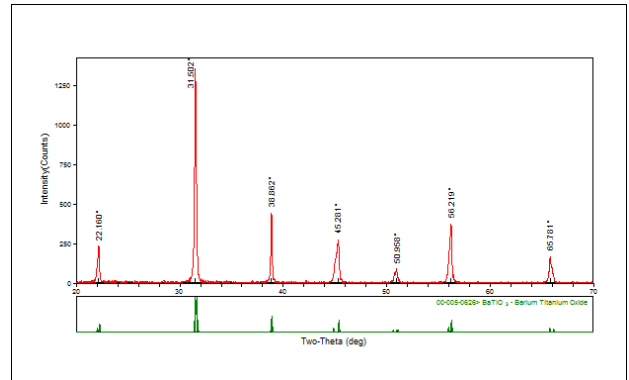
Şekil 2'de BaTiO₃ eldesi sağlanmış ancak yapıda BaCO₃ safsızlığı gözlemlenmiştir.

600°C'ye çıkılsa bile BaCO₃ safsızlığının giderilemediği gözlemlendi. Gerek hidrotermal gerekse sol-jel yönteminde BaCO₃ safsızlığının giderilemediği tespit edilmiştir.



Şekil 3: Ba(OH)₂ ve Ti(OPri)₄ kullanılarak hidrotermal sentez yöntemi ve formik asit ile yıkama yapılarak sentezlenen BaTiO₃ için elde edilen XRD spektrumu

Şekil 3'te görüldüğü gibi hidrotermal sentez ve formik asitle yıkama yapıldığında BaCO₃ safsızlığı giderilmekte ve saf BaTiO₃ eldesi sağlanmaktadır.



Şekil 4: Ba(OH)₂ ve Ti(OPri)₄ kullanılarak sol-jel yöntemi ile edilen tozun 600°C'de ısıtılma tabi tutulması ve formik asit ile yıkanması ve sonucu oluşan XRD spektrumu

Şekil 4'te Ba(OH)₂ ve Ti(OPri)₄ kullanılarak sol-jel prosesi ile edilen tozun 600°C'de ısıtılma tabi tutulması ve formik asit ile yıkanması ve sonucu oluşan XRD spektrumu gösterilmekte olup saf BaTiO₃ tozu sentezlenmiştir.

Formik asit uygulaması ile BaCO₃ safsızlığı içermeyen nano kristal yapıda baryum titanat tozları elde edildi. Bu durum XRD ve FT-IR

spektrumunda BaCO₃ piklerinin kaybolmasıyla doğrulanmıştır.

XRD analiz neticelerinden elde edilen Full Width at Half Maximum (FWHM) değerleri Debye-Scherrer denkleminde uygulandığında Tablo 3'te görülen ortalama kristal boyutu değerleri elde edilmiştir. Debye-Scherrer denklemi:

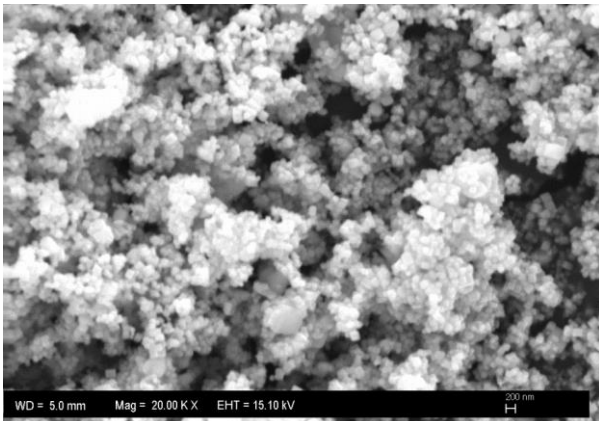
$$D_p = (0.94\lambda)/(\beta_{1/2}\cos\theta) \quad (1)$$

Bu denklemde; D_p , nanometre cinsinden kristal boyutu; λ , Cu-K α ışınması ile elde edilen X-ışınının dalga boyunu (=0.15418 nm.); 0.94; bilinen bir sabit; $\beta_{1/2}$, en yüksek şiddetli pikin tam tepesinin ortasından tabanına çizilen doğrunun yarısının (FWHM) bulunarak buradan itibaren uzunluk olarak elde edilen pik genişliğinin radyana dönüştürülerek sistemdeki açı cinsinden değeridir. Burada θ , kırınım açısı olan Bragg açısıdır.

Tablo 3: Sol-jel ve hidrotermal yöntemle sentezlenen farklı kompozisyonlardaki BaTiO₃ tozlarının kristal boyut değerleri

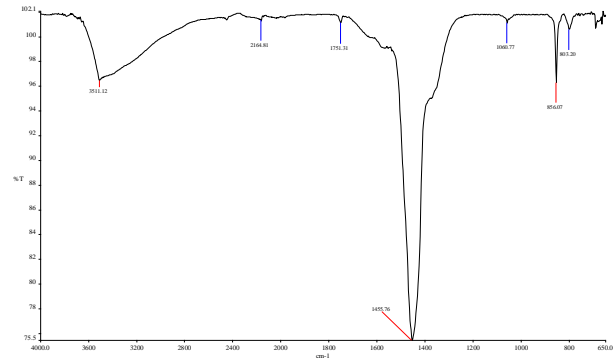
Kompozisyon Adı	Ortalama Kristal Boyut (nm.)
Ba(OH) ₂ + Ti izo SJ	34.72 nm.
Ba(OH) ₂ + Ti izo HT	39.80 nm.

Sentezlenen nano boyutlu BaTiO₃ tozlarının x20000 e kadar büyütmelerdeki görüntülerini elde etmek amacıyla ZEISS marka EVO-LS 10 taramalı elektron mikroskobu cihazı kullanılmıştır.

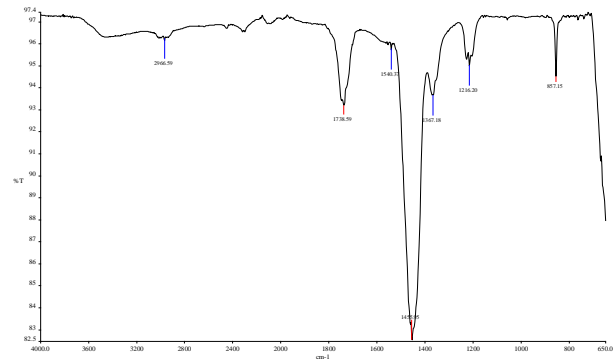


Şekil 5: Ba(OH)₂ + Ti izo HT FA tozunun x20000 büyütmedeki SEM görüntüsü

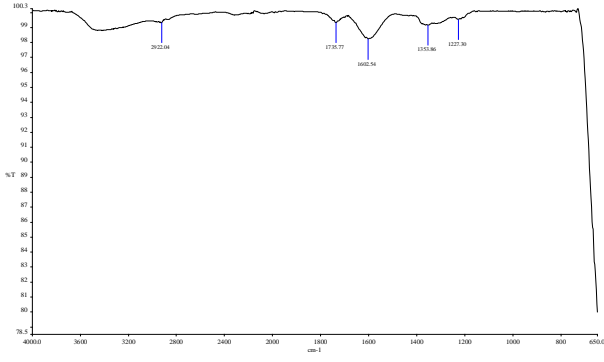
Morfolojik olarak incelendiğinde partiküllerin homojen olarak dağıldığı, küresel şekle sahip oldukları da görülmektedir. Bununla birlikte topaklaşmaların da olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin havadaki nem ve nano boyutlu taneler arası çekim kuvvetinin yüksek olmasından ileri geldiği düşünülmektedir.



Şekil 6: Ba(OH)₂ ve Ti(OPri)₄ kullanılarak sol-jel prosesi ile BaTiO₃ sentezi sonucu elde edilen FT-IR spektrumu

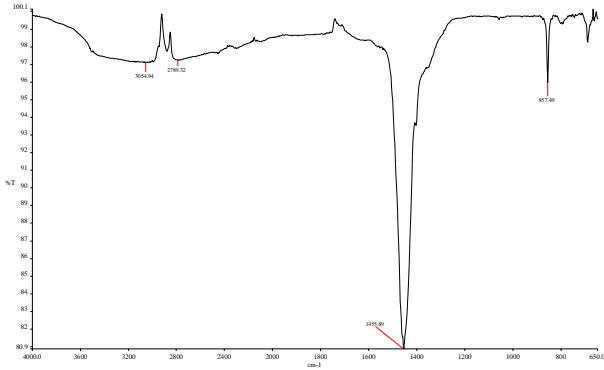


Şekil 7: Ba(OH)₂ ve Ti(OPri)₄ kullanılarak hidrotermal sentez yöntemi ile BaTiO₃ sentezi sonucu elde edilen FT-IR spektrumu

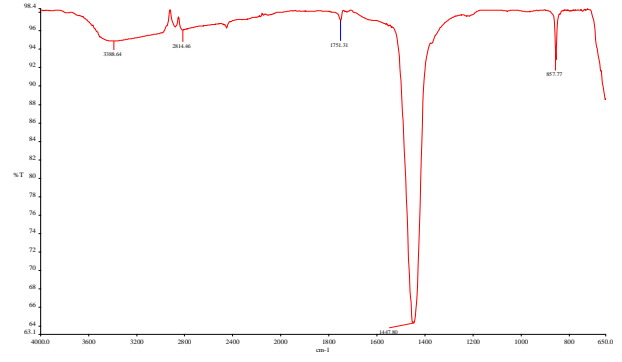


Şekil 8: Ba(OH)₂ ve Ti(OPri)₄ kullanılarak hidrotermal sentez yöntemi ve formik asit ile yıkama yapılarak sentezlenen BaTiO₃ için elde edilen FT-IR spektrumu

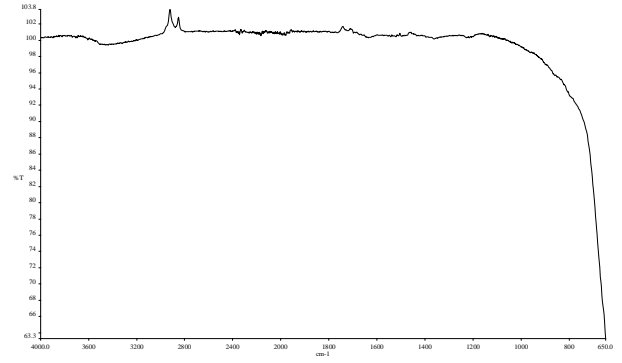
Ba(OH)₂ + Ti(OPri)₄'nin sentezinde sol-jel (Şekil 6) ve hidrotermal sentez (Şekil 7) yöntemleriyle elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde 1455cm⁻¹'de ve 857cm⁻¹'de yer alan piklerin karbonata ait olduğu düşünülmektedir (Al-Hajji et al. 2009, Pasierb et al. 2001, Sreedhar et al. 2012, Webler et al. 2014). Formik asit ile yıkama işlemi yapıldıktan sonra (Şekil 8) FT-IR spektrumu alınan toz numunenin spektrumunda ise karbonat yapısına ait pikler gözlenmemektedir. Bu durumda formik asitin BaCO₃ fazını gidermede etkili olduğu doğrulanmıştır.



Şekil 9: Ba(OH)₂ ve Ti(OPri)₄ kullanılarak sol-jel prosesi ile edilen ham yapının 600°C'de ısı işleme tabi tutulması sonucu oluşan FT-IR spektrumu



Şekil 10: Ba(OH)₂ ve Ti(OPri)₄ kullanılarak hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenen ve 600°C'de ısı işleme sonrası oluşan BaTiO₃ yapısı için elde edilen FT-IR spektrumu



Şekil 11: Ba(OH)₂ ve Ti(OPri)₄ kullanılarak sol-jel ve hidrotermal yöntem ile elde edilen tozların 600°C ve formik asit ile yıkama sonrası elde edilen tozun FT-IR spektrumu

Ba(OH)₂ –Ti(OPri)₄'nin 600°C'deki sentezinde sol-jel (Şekil 9) ve hidrotermal sentez (Şekil 10) yöntemleriyle elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde 1455cm⁻¹'de ve 857cm⁻¹'de pikler görülmektedir. Bu piklerin karbonata ait olduğu düşünülmektedir. 600°C'ye çıkılmasına karşın BaCO₃ fazının yapıda hala bulunduğu anlaşılmaktadır.

Ancak formik asit ile yıkama işlemi yapıldıktan sonra (Şekil 11) FT-IR spektrumu alınan örneklerin spektrumunda ise karbonat yapısına ait pikler gözlenmemektedir. Bu durumda formik asitin BaCO₃ fazını gidermede etkili olduğu doğrulanmıştır.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada Ba(OH)₂ ve Ti(OPri)₄ başlangıç maddeleri kullanılarak sol-jel ve hidrotermal sentez yaş kimya yöntemi ile BaTiO₃ sentezi gerçekleştirilmiştir. Sol-jel yönteminde elde edilen tozlara 600°C, hidrotermal yöntem ile elde edilen tozlara 250°C ısıtma işlemi uygulanmıştır. Sentezlenen tozların yapısında BaCO₃ safsızlığı tespit edilmiş olup formik asit ile yıkama yapılarak saflaştırma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen BaTiO₃ sentez ürünlerinin karşılaştırılması XRD, SEM ve FT-IR cihazlarıyla yapılmıştır.

Bu çalışmalar sonucunda nano boyutlu BaTiO₃ toz sentezinin gerçekleştirilebileceği gözlemlenmiştir. BaTiO₃ sentezlerinde oluşan BaCO₃ safsızlığının, 600°C'ye çıkılmasına karşı giderilemediği, ancak formik asit ile yıkama yapılarak giderildiği gözlenmiştir. Sreedhar et al. (2012) BaCO₃'ün 850°C'de parçalandığını belirtmiş, Maitra et al. (2008) bu parçalanmanın 929-1154°C aralığında olduğunu belirtmişlerdir. Arvanitidis et al. (1994) argon atmosferinde bu parçalanmanın 805-963°C aralığında olduğunu belirtmiştir. BaCO₃'ün parçalanması için gereken bu sıcaklık aralığı, sentezlenen BaTiO₃ tozlarında tane büyümesine neden olmaktadır. Bu çalışmada 600°C tercih edilmesinin nedeni tane büyümesini engellemektir. Dolayısı ile bu çalışmada yaş kimya yöntemi ile ortalama kristal tane boyutu 33,65-39,80 nm aralığında değişen nano boyutlu BaTiO₃ tozları elde edilmiştir.

5. Kaynaklar

Al-Hajji, L.A., Hasan, M.A., Zaki, M.I., 2009. Characterization studies of physicochemical modifications of equimolar-mixed chromia and barium carbonate powders as a function of temperature, *Thermochimica Acta*, **493**, 8-14.

Arvanitidis, I., Sichen, Du., Seetharaman, S., 1996, A study of decomposition of BaCO₃, *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. **27B**, 409-416

Ciftci, E., Rahaman, M.N., Shumsky, 2001. Hydrothermal precipitation and characterization of nanocrystalline BaTiO₃ particles, *J. Mater. Sci.*, **36**, issue 20, 4875-4882.

Curie, J., Curie P., 1880. Development par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémiédres a

faces inclines, *Bulletin no. 4 de la Societe Mineralogique de France*, 3:90 and *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris* **91**, 294.

Crawley, E. F., de Luis, J., 1987. Use of Piezoelectric Actuators as Elements of Intelligent Structures, *AIAA Journal*, Vol. **25**, 1373-1385.

Eckert, J.O. Jr., Hung-Houston, C.C., Gersten, B.L., Lencka, M.M, Riman, R.E., 1996. Kinetics and mechanisms of hydrothermal synthesis of barium titanate, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 11, 2929-2939.

Haertling GH, 1991. In: Buchanan RC (ed) *Piezoelectric and electro-optic ceramics in ceramic materials for electronics*, 2nd edn. Marcel Dekker, New York.

Hennings, D., Schreinemacher, S., 1992. Characterization of hydrothermal barium titanate, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **9**, 1, 41-46.

Jaffe, B., Jaffe H, Cook WR, 1971. *Piezoelectric ceramics*, 1st edn. Academic Press, London.

Kao, C.F., Yang, W.D., 1996. Preparation and electrical characterisation of strontium titanate ceramic from titanyle acylate precursor in strong alkaline solution, *Ceram. Int.* **22**, 1, 57-66.

Kerchner, J.A., Moon, J., Chodelka, R.E., Morrone, A.A., Adair, J.H., 1998. Nucleation and formation mechanisms of hydrothermally derived barium titanate, *ACS Symp. Ser. Vol. 681*, Synthesis and Characterization of Advanced Materials, Chapter 11, 106-119.

Lawver, A., 2001. A new frontier in research for smart materials, *Smart Materials Bulletin*, 2001, 8, August 2001, Pages 5-9

Maitra, S., Chakrabarty, N., Pramanik, J., 2008. Decomposition kinetics of alkaline earth carbonates by integral approximation method, *Ceramica*, vol. **54**, 268-272

Mao, C.L., Dong, X.L., Zeng, T., 2007. Synthesis and characterization of nanocrystalline barium strontium titanate powders prepared by citrate precursor method, *Mater. Lett.* **1633**, **61**, issue. 8-9 1633-1636.

Mohammadi, R.M., Rad, A.E., Fray, D.J., 2009. Water-based sol-gel nanocrystalline barium titanate: controlling the crystal structure and phase transformation by Ba:Ti atomic ratio, *J Mater Sci.* **44**:4959-4968.

Nayak, S., Sahoo, B., Chaki, T.K., Khastgir, D., 2014. Facile preparation of uniform barium titanate (BaTiO₃) multipods with high permittivity: impedance and temperature dependent dielectric behavior, *RSC Advances*, **4**, 1212-1224.

Panda, P.K., 2009. Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials, *J Mater Sci*, **44**:5049-5062.

- Pasierb, P., Komornicki, S., Rokita, M., Rekas, M., 2001. Structural properties of Li₂CO₃-BaCO₃ system derived from IR and Raman spectroscopy, *J. of Molecular Structure*, **596**, 151-156
- Piefort, V., 2001. Finite Element Modelling of Piezoelektrik Active Structures, Doktora, Université Libre de Bruxelles.
- Purwanto, A., Wang, W.N., Lenggoro, I.W., Okuyama, K., 2007. Formation of BaTiO₃ nanoparticles from an aqueous precursor by flame-assisted spray pyrolysis, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 4489-4497.
- Qi, H., Fang, L., Xie, W., Zhou, H., Wang, Y., Peng, C., 2015. Study on the hydrothermal synthesis of barium titanate nano-powders and calcination parameters, *J. Mater. Sci: Mater Electron*, **26**:8555–8562.
- Sreedhar, B., Vani, Ch.Satya, Devi, D.Keerthi, Rao, M.V. Basaveswawa, Rambabu, C., 2012. Shape controlled of barium carbonate microclusters and nanocrystallites using natural polysachharide-gum acacia, *Am. J. of Mater. Sci.*, **2**(1), 5-13.
- Tian, Y., Gong, Y., Zhang, Z. et al. 2014. Phase evolutions and electric properties of BaTiO₃ ceramics by a low-temperature sintering process, *J. Mater. Sci: Mater Electron*, **25**: 5467-5474.
- Veith, M., Mathur, S., Lecerf, N., Huch, V., Decker, T., Beck, H.P., Eiser, W., Haberkorn, R., 2000. Sol-Gel Synthesis of Nano-Scaled BaTiO₃, BaZrO₃ and BaTi_{0,5}Zr_{0,5}O₃ Oxides via Single-Source Alkoxide Precursors and Semi-Alkoxide Routes, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **17**, issue 2, 145-158.
- Wagata, H., Gallage, R., Yoshimura, M., Matsushita, N., 2009. Patterning of BaTiO₃ by inkjet deposition using a precursor solution, *Mater. Sci. Eng. B-Solid*, **161**(1-3), 146-150.
- Webler, G.D., Zapata, M.J., Maciel, G.S., Patra, A., Hickmann, J.M., Alencar, M.A.R.C., 2014. Influence of impurities on the luminescence of Er³⁺ doped BaTiO₃ nanophosphors, *J. of Nanomaterials*, **2014**, 708719.
- Zhang, Y.C., Wang, G.L., Li, K.W., Zhang, M., Hu, X.Y., Wang, H., 2006. Facile synthesis of submicron BaTiO₃ crystallites by a liquid–solid reaction method, *J. Cryst. Growth.*, **290**, issue 2, 513-517.