

تهیه نانوپودر زیر کونات تیتانات سرب با استفاده از فرایند سل ژل آلکوکسیدی

شهاب خامنه اصل، علی نعمتی، کاظم پورآذرنگ

دانشگاه صنعتی شریف

khameneh@merc.ac.ir

چکیده: الکتروسرامیک‌ها بویژه زیرکونات تیتانات سرب با ترکیب مورفوتروپیک دارای خواص ویژه و کاربردهای متنوعی هستند. در این تحقیق، ابتدا پودر ریز دانه $Pb_{1.1}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ با استفاده از روش سل-ژل از مواد اولیه زیرکونیوم ایزوپروپ اکساید، تیتانیوم پروپ اکساید، سرب استات تری هیدرات تهیه شده، در این مرحله تشکیل فاز پروسکایت و اندازه کریستالیت‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس و توزیع اندازه دانه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیزگر لیزری اندازه ذرات بررسی شده است. رفتار حرارتی نمونه‌ها نیز با استفاده از FT-IR و STM مورد ارزیابی قرار گرفت، در ادامه قرص‌هایی به قطر ۱۰ میلی‌متر از پودرها تهیه شده و تحت دماهای ۱۱۵۰-۱۴۰۰ درجه سانتیگراد زینتر شد. ریز ساختار و دانسیته نمونه‌ها در این مرحله بررسی شد و با الکتروگذاری قطبی کردن ثوابت دی الکتریکی و پیزوالکتریکی نمونه‌ها به دست آمد. بدین ترتیب نمونه‌های نانوکریستالی با خواص الکتریکی مطلوب در دماهای به مراتب کمتر نسبت به روش‌های متداول بدست آمد، بدین ترتیب که تک فاز پروسکایت در دماهای $500^{\circ}C$ با اندازه کریستالیت‌های ۲۰-۳۰ نانومتر و اندازه آگلومره‌های ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر شکل گرفت. دانسیته نمونه‌ها نیز حدود ۹۸٪ مقدار تئوریک با اندازه دانه‌های ۱-۳ میکرومتر تحت چگالش یک ساعته در دمای $1250^{\circ}C$ بود که افزایش قابل ملاحظه زینتر پذیری نمونه‌ها مشهود است. مقدار ثابت دی الکتریکی، ثابت بار و ضریب کوپلینگ الکتریکی برای این نمونه قابل مقایسه با نمونه‌های تجاری موجود است.

کلمات کلیدی: پودرهای پیزوالکتریک، سل-ژل، دمای زینتر، خواص الکتریکی.

۱- مقدمه

امروزه تحقیقات فراوانی بر روی سرامیک‌های مهندسی مختلف از جمله، الکتروسرامیک زیرکونات تیتانات سرب با ترکیب مورفوتروپیک^۱ با نسبت زیرکونیوم به تیتانیوم به $53/47$ با ویژگی‌های مهم دی الکتریکی، پیزوالکتریکی و اپتیکوالکتریکی صورت می‌گیرد. [۱-۲] این سرامیک‌ها به طور متداول از واکنش حالت جامد اکسیدهایشان تهیه می‌شوند که این روش سنتی نیازمند به کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه برای سنتز فاز پروسکایت می‌باشند. [۳] در نهایت پودرهای بدست آمده از این روش به دمای زینتر بالایی برای رسیدن به دانسیته مورد قبول نیازمندند، افزایش دمای زینتر با افزایش فراریت سرب همراه است. همچنین تشکیل فازهای میانی همچون PT و PZ در حین تشکیل PZT تاثیر نامطلوبی بر خواص پیزوالکتریکی نهایی دارد. به منظور افزایش زینتر پذیری از پودرهای ریزدانه بدست آمده از انواع روش‌های بر پایه شیمیایی تر از جمله هم رسوبی [۴]، سل-ژل [۵، ۶]، هیدروترمال [۷] و انواع روش‌های زینترینگ واکنشی [۸-۹] استفاده می‌کنند. استفاده از افزودنی‌های کمک زینتر و شیشه‌سازها نیز به کاهش دمای چگالش کمک می‌کنند لیکن این فازها فروالکتریک نبوده و خواص الکتریکی نمونه را تضعیف می‌کنند.

امروزه، روش‌های شیمیایی به خصوص روش سل ژل گسترش و اهمیت فراوانی یافته‌اند. اما هنوز مسائلی وجود دارد که استفاده از آنها را تحت الشعاع قرار می‌دهد، برای مثال، هزینه بالای مواد اولیه در این روش‌ها و نیز حساسیت به رطوبت و نور ترکیبات و مشکلات کار با آنها در مقیاس صنعتی از موانع گسترش

¹ MPB

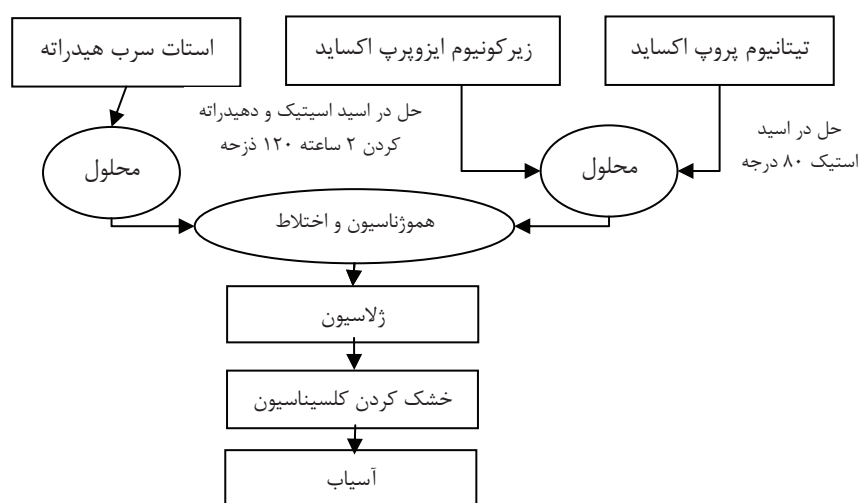


بکارگیری این روش‌ها است. جایگاه اصلی این روش در تهیه فیلم‌های نازک و چندلایه‌ای‌ها می‌باشد و کارهای ارزشمندی در زمینه سنتز، مواد و حلال‌های بکار رفته، عملیات حرارتی و شرایط کاری، اثر جوانه‌زا، تاثیر زیرپایه در چند ساله اخیر انجام گرفته است. اولین کارها در زمینه سل ژل PZT آلکوکسیدی توسط بادی [۱۰] و همکارانش انجام شد و امروزه در اغلب تحقیقات از این روش پیروی می‌کنند. در سال ۱۹۸۵ محققین استفاده از حلال اسیتانی را برای ساخت فیلم تجربه کرده‌اند [۱۲-۱۱]، لیکن، در زمینه تهیه پودر از سل ژل و مکانیکال و روش‌های شیمیایی کارهای محدودی انجام گرفته است [۱۳].

در این تحقیق، ساخت نمونه‌های PZT با ترکیب مورفوتروپیک با استفاده از روش سل ژل و بررسی تاثیر این روش در دمای کلسیناسیون و زینتر، اندازه دانه و خواص الکتریکی نمونه‌ها مورد نظر بوده است. استفاده از این روش به ایجاد فاز نانوکریستال منجر شد که در این ساختار درصد بیشتر فاز مرزی با آرایش باز نامنظم امکان نفوذ مدار کوتاه را هر چه بیشتر فراهم کرده و دمای کلسیناسیون را کاهش داد. اندازه کریستالیت‌ها بسیار ریز و با توزیع مناسب به دست آمد و از اتلاف اکسید سرب در دماهای بالا جلوگیری شد. تمامی این مؤلفه‌ها در چگالش نهایی قطعه و خواص الکتریکی نمونه تاثیر مثبتی داشته است.

۲- مواد و روش تحقیق

بمنظور تهیه پودر $Pb_{1.1}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ از ترکیبات آلکوکسیدی برپایه استات شامل مواد اصلی استات سرب تری هیدرات (۹۹/۵، مرک)، زیرکونیوم ایزوپروپ اکساید (محلول ۷۰٪ در پروپانول، فلوکا)، تیتانیوم پروپ اکساید (۹۹/۹، مرک) و حلال اسید استیک و آب مقطر و اتیلن استفاده شد. مقدار ترکیبات متناسب با ترکیب مورفوتروپیک با ۱۰٪ ترکیب سرب دار اضافی برای جبران اتلاف در دمای بالا انتخاب شد و مطابق روش شکل ۱ فرایند آماده سازی پودر انجام گرفت. نمونه‌های اولیه تحت دماهای مختلف از ۴۵۰ تا ۸۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت کلسینه شده و بررسی فازهای تشکیل شده و اندازه کریستالی و مقدار نسبی سرب با استفاده از پراش اشعه ایکس (زیمنس $K\alpha$ ۵۰۰ لامپ مس با فیلتر نیکل) بر روی پودرهای اولیه انجام شد. رفتار حرارتی پودر نیز توسط STM (شیماتزو ۶۰AH) با نرخ گرمایش ۱۰ درجه بر دقیقه و اسپکتروسکوپی FT-IR انجام شد. به منظور بررسی توزیع اندازه ذرات هم از آنالیزگر لیزری (Zetasizer3000HS) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی استفاده شد. در ادامه برای بررسی ریز ساختار و اندازه‌گیری‌های مولفه‌های الکتریکی، نمونه‌هایی به شکل قرص ساخته شد. پودرهای اولیه با ۵٪ محلول چسب پی وی ای تحت فشار تک محوره ۲۵۰ مگاپاسکال به قطر ۱۰ میلی‌متر و ارتفاع ۳ میلی‌متر شکل داده شد و در دمای $1100^{\circ}C$ تا $1300^{\circ}C$ زینتر شد. زمان نگه داری در این دما ۱ ساعت بود. سپس نمونه‌ها در محیط کوره خنک گردیدند.



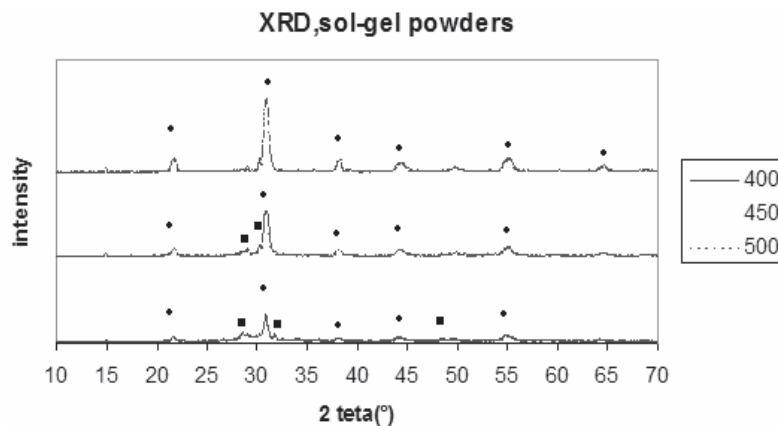
شکل ۱- طرح شماتیک فرایند سل ژل

دانشیته قرص‌ها نیز به روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. ساختار مورفولوژیکی و ریز ساختاری نمونه‌های تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (LEO440i) به دست آمد. برای اندازه‌گیری خواص دی‌الکتریکی نمونه‌ها مراحل آماده‌سازی شامل تمام کاری، پولیش کاری و الکتروود گذاری با خمیر نقره بر روی دو سطح نمونه انجام گرفت. سپس نمونه‌ها در حمام سیلیکونی در 110°C تحت میدان مستقیم ۳۵ کیلو ولت بر میلی‌متر به مدت ۶۰ دقیقه قطبیده شدند. ثابت دی‌الکتریکی نمونه‌ها در ۱ تا ۱۰۰ کیلوهرتز اندازه‌گیری شد و خواصی همچون فرکانس تشدید و ضد تشدید، فاکتور جفت شونده، کیفیت الکترومکانیکی و ضریب پیزوالکتریک مطابق استاندارد IRE اندازه‌گیری شد. [۱]

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تهیه پودر

نتایج پراش اشعه ایکس ژل خشک شده نشان می‌دهد که فاز اولیه کاملاً آمورف بوده و با افزایش دما از 400°C فاز پروسکایت با پیک بسیار پهنی از زمینه آمورفی شروع به رشد می‌کند و با افزایش دمای کلسیناسیون و رشد کریستالیت‌های فاز پروسکایت این پیک‌ها مشهودتر می‌شود، مرحله تشکیل فاز پروسکایت تا دمای 500°C ادامه یافته و پس از این دما تنها تغییرات اندازه کریستالی و نسبت فازهای تتراگونال و مونوکلینیک رخ می‌دهد. مقایسه پیک‌های مربوطه با نمونه‌های استاندارد^۱ نشان می‌دهد که افزایش دما با افزایش نسبت فاز تتراگونال همراه است، علت آن را می‌توان در تغییرات ناشی از خروج سرب و جابجاشدن مرز مورفوتروپیک در دیگرام فازی جستجو کرد. به دلیل پایه آلی ترکیبات و نیز شروع واکنش دما پایین تشکیل پروسکایت خروج سرب در این روش بسیار کمتر از روش سنتی می‌باشد بدین ترتیب مقدار سرب اضافی کمتری - حدود ۱۰٪ مولی - برای حفظ استوکیومتری بکار رفت.



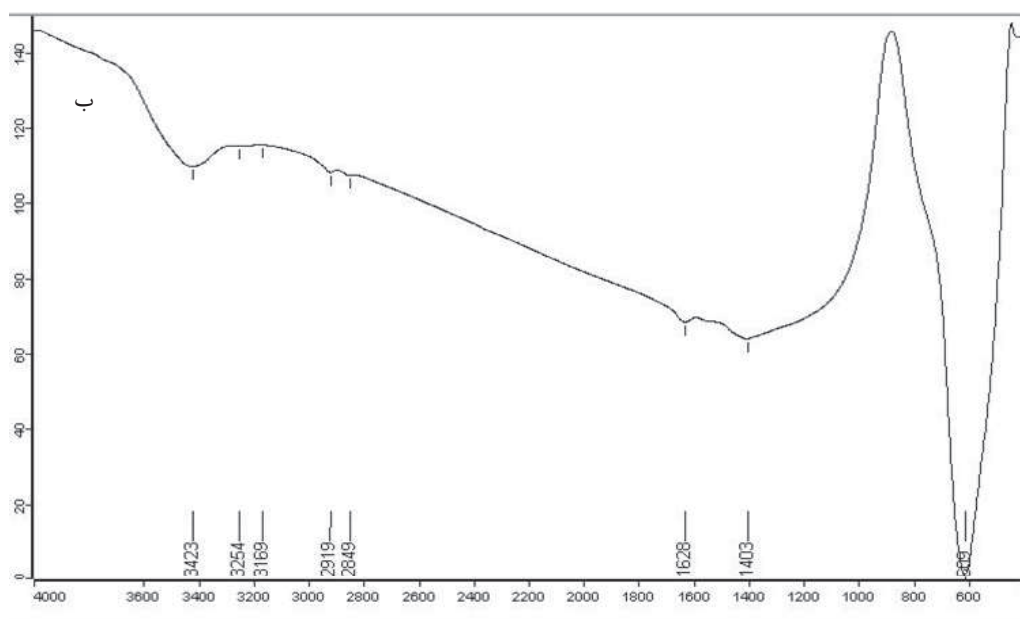
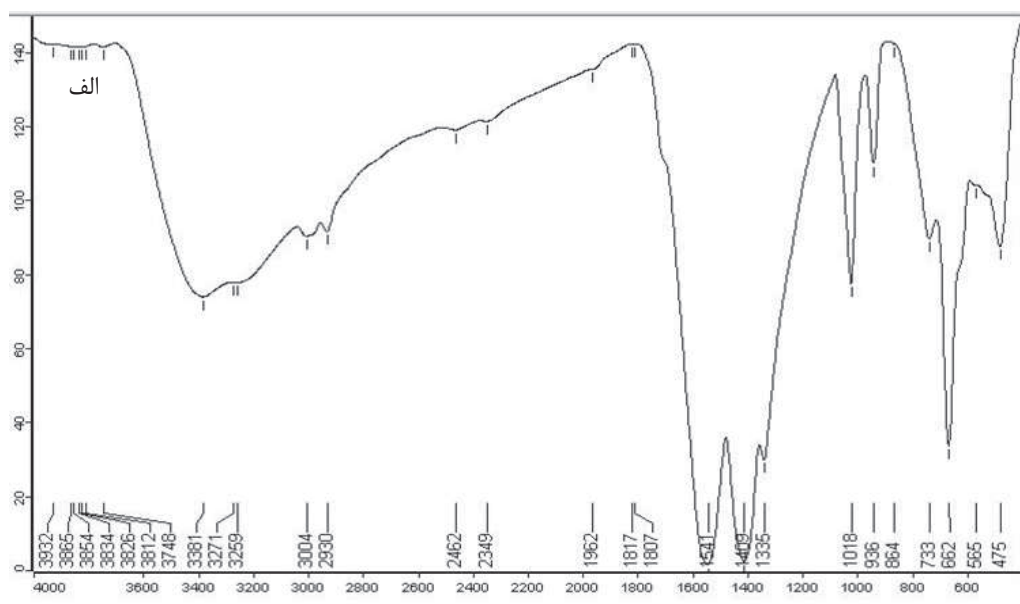
شکل ۲- پراش اشعه ایکس نمونه‌های کلسینه شده در دماهای مختلف

علاوه بر این در مورد روش سنتی تشکیل فازهای میانی مفروض است [۱] که در مورد نمونه‌های به دست آمده از روش سل ژل این فازهای میانی نقشی نداشته بدین ترتیب فازهایی با خواص پیزوالکتریکی مطلوب‌تر ایجاد می‌شود. از مقایسه عرض پیک‌ها و فرمول شرودر [۱۴] اندازه کریستالیت‌های پودر تک فاز بدست آمد. بدین ترتیب دمای 500°C ، دمای مناسب برای کلسینه کردن پودر با کمینه اندازه کریستالیت‌ها انتخاب شد.

روند تشکیل فاز با نتایج اسپکتروسکوپی شکل ۳ نیز تایید شد. نتایج جذب FT-IR برای پودر خشک شده، جذب‌هایی را در فرکانس‌های ۱۵۴۰ و ۱۴۰۸ مربوط به لیکاندهای اسیتات-فلز و جذب‌هایی در فرکانس

¹ JCPDS FILE NO. 78-2022,50-0346

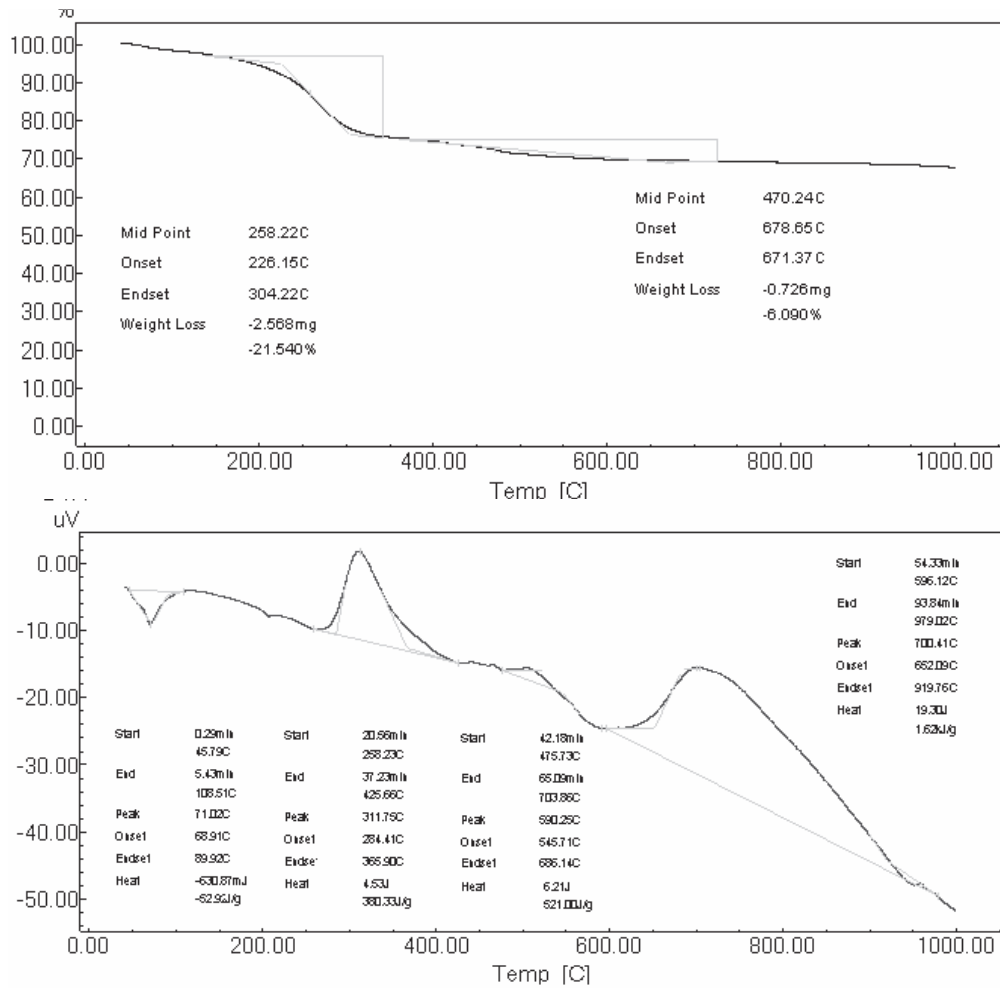
۱۲۵۰ و ۱۵۶۰ مربوط به پیوندهای کربن-کربن و کربن-اکسیژن و نیز جذبی در ۱۰۱۸ مربوط کربنات‌ها را نشان می‌دهد که به تدریج در دماهای بالاتر تغییر یافته که در طرح مربوط به نمونه کلسینه شده در دمای ۵۰۰°C، تنها جذب شدید در محدوده ۵۰۰-۶۰۰ مربوط به یک فاز معدنی مشاهده می‌شود.



شکل ۳- طیف FT IR ژل خشک شده و کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه

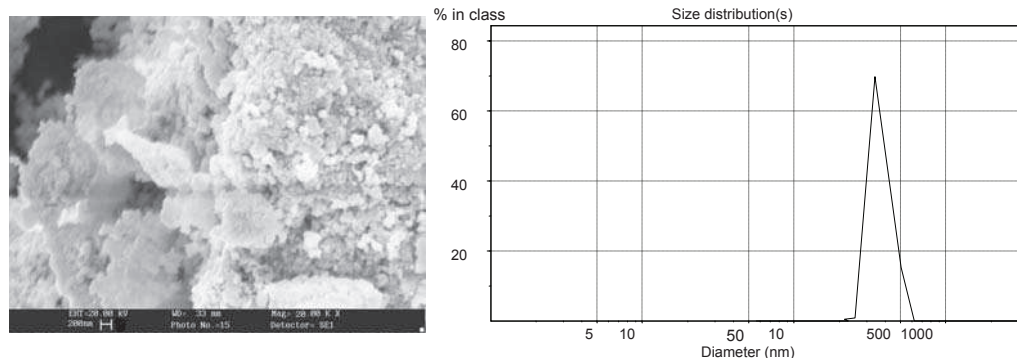
شکل ۴ داده‌های حرارت سنجی شامل DTA و TGA با نرخ گرمایش ۱۰ درجه بر دقیقه را نشان می‌دهد. سرعت گرمایش بالا و عدم زمان نگه داری در دمای بیشینه، روند تشکیل فاز را به دماهای بالاتر انتقال داده است. وجود پیک گرماگیر در الگوی DTA در دمای ۱۱۰°C مربوط به خروج حلال بوده در ادامه در دمای ۳۰۰°C با سوختن اسیتات پیک گرماده کوچکی ظاهر شده است، پیک دیگری نیز به سوختن کربنات‌ها مربوط بوده و در نهایت در ۷۰۰°C پیک گرماده نشانگر تشکیل فاز می‌باشد. این پیک از ۶۰۰°C شروع شده و تا ۸۰۰°C ادامه می‌یابد. تصویر TGA نیز نشان از کاهش وزن ۲۱٪ در دماهای کمتر مربوط به سوختن و تبخیر مواد آلی و کاهش پیوسته وزنی در حدود ۴۰۰°C مربوط به تکمیل احتراق و خروج سرب از ترکیب می‌باشد.





شکل ۴- نتایج TGA و DTA ژل خشک شده از دمای اتاق تا ۱۰۰۰ درجه با نرخ گرمایش ۱۰ درجه بر دقیقه

نتایج بررسی‌های توزیع اندازه ذرات در شکل ۵ نشان می‌دهد که کریستالیت‌ها به صورت کلوخه در آمده‌اند، این یکی از ویژگی‌های روش سل ژل می‌باشد که به فشارش مناسب ذرات کمک می‌کند. توزیع ریز کریستالیت‌ها و واکنش اتم به اتم سازنده‌ها و فرار کم سرب به هم‌وزنیته بهتر ترکیب کمک کرده است. توزیع اندازه ذرات در این محدوده نسبتاً پهن نیز در افزایش چگالی خام تاثیر مثبتی دارد. تصاویر به دست آمده از SEM نیز همین محدوده دانه‌بندی را نشان می‌دهد.



شکل ۵- توزیع اندازه ذرات با آنالیز گر لیزری و SEM

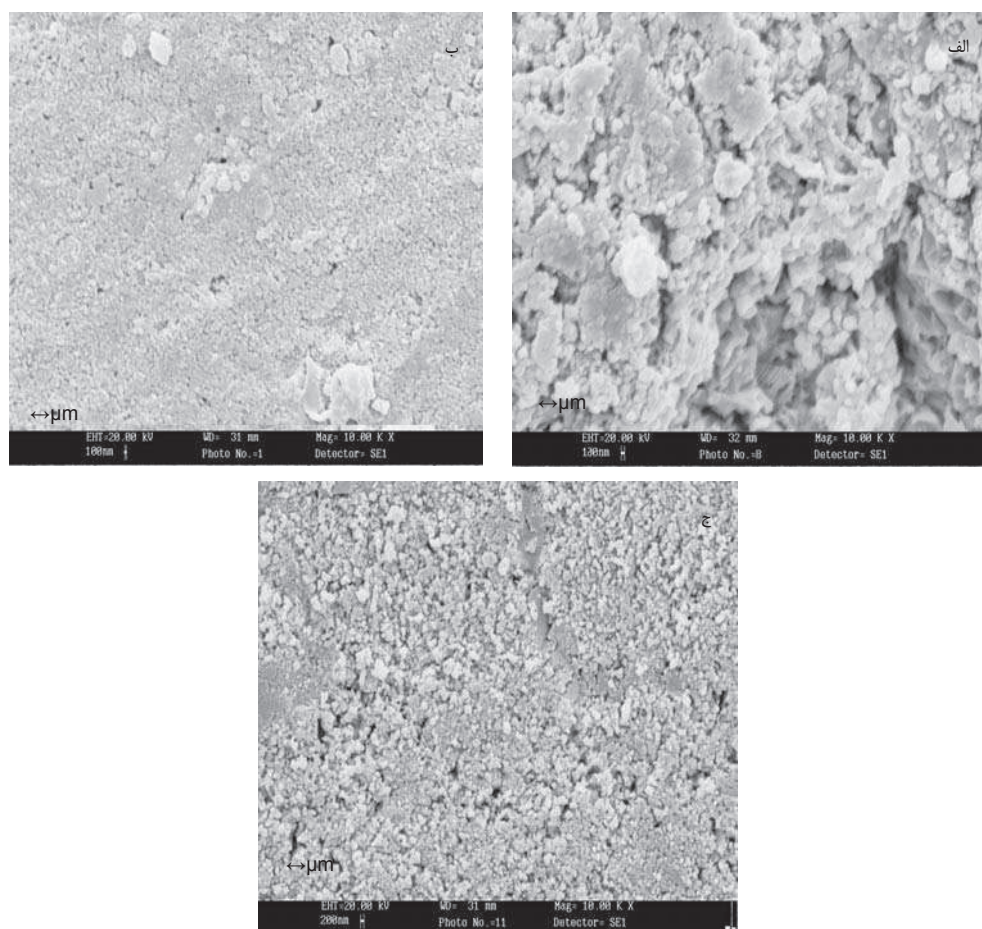
۳-۲- تهیه قطعه

پس از شکل‌دهی نمونه‌ها تحت شرایط بهینه، زینتر نمونه‌ها در دماهای مختلف تحت اتمسفر کنترل شده انجام شد. بررسی‌های دانسیته سنجی نشان داد که با افزایش دما تا ۱۲۵۰°C دانسیته نمونه‌ها افزایش



می‌یابد. با افزایش بیشتر دما چگالی ثابت و حتی کم می‌شود. علت این پدیده خروج سرب و رشد اندازه دانه‌ها می‌باشد. افزایش زینترپذیری نمونه‌ها نسبت به روش سنتی را می‌توان در کاهش اندازه دانه‌ها و تاثیر انرژی سطحی و وجود عیب جای خالی خروج سرب که مکانیزیم نفوذ، نیروی محرکه و نیز سرعت آن را تحت تاثیر قرار می‌دهد دانست. تاثیر اندازه ذرات در سرعت چگالش در مراحل آغازین زینتر بیشتر بوده ولی مراحل نهایی زینتر با به تله افتادن میکرو حفره‌ها بین ذرات و جای خالی خروج سرب بسیار کند است. محققین فراوانی در مکانیسم‌های زینتر برای مواد نانو ساختار متفاوت از مکانیسم‌های زینتر همان مواد در حالت معمول می‌دانند و عده‌ای دیگر به ارائه تعاریف جدید در این زمینه پرداخته‌اند. در این سیستم می‌توان افزایش زینترپذیری را ناشی از تغییر نفوذ از حجمی به مرزدانه‌ای فرض کرد، این فرض با تغییر نسبت مرز به حجم دانه‌ها در مواد ریزدانه دور از انتظار نیست.

شکل ۶ تصویر SEM نمونه‌های زینتر شده در دماهای مختلف می‌باشد که روند کاهش حجم تخلخل‌ها و نوع آن‌ها از بین ذره‌ای بزرگ به میان ذره‌ای ریز و در ادامه رشد ذرات و تخلخل‌ها را نشان می‌دهد. دمای زینتر حدود 1250°C ساختار ریز و هموژنی را نتیجه می‌دهد که متوسط اندازه دانه‌های آن ۱-۴ میکرومتر می‌باشد. مقایسه نتایج ریزساختار و دانسیته نمونه‌های سل ژل با نمونه‌های به دست آمده از روش سنتی نشان داد (جدول ۱) که در مورد نمونه‌های با شرایط برابر، در دماهای کم اندازه و نوع تخلخل‌ها بسیار بزرگتر بوده و عملاً دمای چگالش مناسب برای آن‌ها ۱۰۰-۲۰۰ درجه بیشتر است و در دماهای بیشتر که چگالی هر دو نمونه به مقدار ثابتی می‌رسد. اندازه دانه‌های نمونه سل ژل بیشتر می‌شود، علت آن در رشد افراطی اندازه ذرات در اثر انرژی سطحی بالا و دمای پایین چگالش و معرفی عیوب جای خالی بیشتر به سیستم برای نفوذ می‌باشد. تنظیم این دو عامل اندازه دانه‌ها و چگالی در فاکتورهای پیژوالکتریکی نقش مهمی دارند.



شکل ۶- تصویر SEM نمونه‌های زینتر شده در دماهای الف ۱۱۵۰، ب ۱۲۵۰ و ج 1350°C

جدول ۱- دانسیته نمونه‌های کلسینه شده و زینتر شده در دماهای مختلف

دانسیته g/cm ³ sintered at 1200C	دانسیته g/cm ³ sintered at 1150C	دانسیته g/cm ³ sintered at 1100C	Powder type, calcinations temperature
6.56	7.47	6.05	Sol,450
7.77	7.76	6.8	Sol,500
7.39	7.41	6.43	Sol,550
7.24	6.71	6.52	Sol,600
6.53	6.35	5.34	Con,850

ثابت دی الکتریکی نمونه‌های زینتر شده در دماهای مختلف تحت میدان‌های ۱، ۱۰ و ۱۰۰ کیلوهرتز در دمای اتاق و کوری در جدول ۲ خلاصه شده است. همچنانکه مشاهده می‌شود. این ضریب در دمای اتاق و کوری با افزایش فرکانس میدان افزایش یافته است، که این امر در نتیجه اینرسی دومین‌ها در تعقیب میدان می‌باشد و انتظار بر این است که مقدار اتلاف هم زیاد شود. در مقایسه با نمونه‌های متعارف مقادیر ضریب بخصوص برای دمای کوری افزایش چشمگیری داشته است. با افزایش دما تا ۱۳۰۰°C و افزایش دانسیته ثابت دی الکتریکی نیز افزایش یافته است. در ادامه با کاهش دانسیته و افزایش اندازه دانه این ثابت نیز کمی کاهش یافته است. مقایسه این نمونه‌ها با نمونه‌های سنتی با اندازه دانه متفاوت و دانسیته برابر نشان می‌دهد که در این محدوده اندازه دانه تاثیری بر حرکت دومین‌ها نداشته و برخلاف نظر راندال و کیم [۱۲] کاهش اندازه دانه با هموزنیتته بهتر به افزایش ثابت دی الکتریکی کمک می‌کند. همچنین اندازه دانه و دمای زینتر تاثیر محسوسی بر دمای کوری نداشته و می‌توان از تغییرات آن چشم پوشی کرد. مقادیر Kp نمونه‌ها نیز نشان می‌دهد که افزایش دمای زینتر منجر به افزایش ضریب کوپلینگ نمونه‌ها می‌شود. همچنین ترکیب هموزن در مرز مورفوتروپیک و ساختار ریز و یکدست باعث شده است که این مقدار در مقایسه با نمونه سنتی افزایش قابل ملاحظه‌ای داشته باشد. در مورد ثابت بار پیزوالکتریک هم افزایش فاز پروسکایت، کاهش درصد تخلخل و اندازه دانه منجر به افزایش این ضریب شده است. نتایج اندازه‌گیری ثوابت پیزوالکتریکی در جدول ۲ خلاصه شده است.

جدول ۲- خواص دی الکتریکی و پیزوالکتریکی نمونه‌های مختلف

K _p	d ₃₃ (PC/N)	ε (100KHz) RT-CT*10 ²		ε (10KHz) RT-CT*10 ²		ε (1KHz) RT-CT*10 ²		Sintered sample
۰/۲۳	۱۵۸	۴۶۹	۳۳۳	۵۱۵	۳۵۴	۵۰۳	۳۷۷	Con-1200
۰/۴۲	۲۴۲	۸۶۵	۶۰۲	۸۸۲	۶۳۹	۸۹۵	۶۷۵	Sol-1200
۰/۶۶	۳۳۷	۹۹۴	۷۵۱	۱۰۱۷	۷۹۹	۱۰۲۷	۸۰۴	Sol-1250
۰/۶۷	۲۸۹	۹۹۰	۷۴۴	۱۰۲۰	۷۶۵	۱۰۲۶	۸۱۴	Sol-1300

۴- نتیجه گیری

نانو کریستال‌های PZT با استفاده از فرایند سل ژل تحت کلسیناسیون ۵۰۰°C به دست آمد. این پودرها با زینترینگ دو ساعته در دمای ۱۲۵۰°C به چگالی ۹۸٪ دانسیته تئوریک رسیدند. ریزساختار ریز و هموزن نهایی تاثیر مطلوبی در افزایش ثابت دی الکتریکی بخصوص در دمای کوری دارد. خواص پیزوالکتریکی



نمونه‌های زینتر شده در دمای ۱۲۵۰°C نیز در حالت بهینه‌ای قرار داشته و کنترل عواملی همچون اندازه دانه، دانسیته بالا، استوکیومتری ترکیب، عدم اتلاف سرب، مورفولوژی تخلخل‌ها در این روش به بهبود خواص نهایی منجر شده است.

مراجع

1. Moulson A. J., Herbert J. M., *Electroceramics*, Second Ed., Wiley Press, 2003.
2. Jaffe B., Cook W. R., *Piezoelectric ceramics*, Academic Press, Ohio, 1971.
3. L. S. Ee, J. Wang, S. C. Ng, and L. M. Gan, *Materials Research Bulletin*, Vol. 33, No. 7, pp. 1045–1055, 1998.
4. Hammer Marianne, Hoffmann M., Sintering model for mixed oxide derived lead zirconate titanate ceramics, *Journal of the American Ceramic Soc.* Vol.81 (Dec. 1998), Iss. 12; pp. 3277-3285.
5. Pramanik P., Das R. N., Structure property relations of chemically synthesized nanocrystalline PZT powders, *Materials Science and Engineering A304–306* (2001), 775–779.
6. Wu Aiyong, Vilarinho Paula M., Salvado Isabel M. Miranda, Baptista J. L., Sol-gel preparation of lead zirconate titanate powders and ceramics: effects of Alkoxide stabilizers and lead precursors, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(2000), 6, 1379-1385.
7. Deng Yuan, Cheng Yue, Nan Ce-Wen, Zhao Shu-Jing, Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline PZT powders, *Materials Letters*(2003), 1675- 1678.
8. Brankovic Z., Brankovic G., Jovalekic C., Maniette Y., Cilense M., Varela J. A., Mechanochemical synthesis of PZT powders, *Materials Science and Engineering*, A345 (2003) 243- 248.
9. Lee S. E., Xue J. M., Wan D. M., Wang J., *Acta mater.* Vol. 47(1999), No. 9, pp. 2633-2639.
10. Budd, S. K. Dey, D. A. Payne, *Br. Ceram. Proc.* 36 (1985) 71.
11. Guarghua Yi, Zheng Wu, Sayer Michael, Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films by sol gel processing, *J. App. Phys.* 64 (1988), 2717-2724.
12. Yang Wein-Duo, PZT/PLZT ceramics prepared by hydrolysis and condensation of acetate precursors, *Ceramic International*, 27 (2001) 373-384.
13. Huang C. L., Chen B. H., Wu L., Application feasibility of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics fabricated from sol-gel derived powders using titanium and zirconium alkoxides, *Materials Research Bulletin*, 39(2004), 523- 532.
14. Suryanarayana c., Mechanical Alloying and Milling, *Progress in Materials Sci. USA*, 46(2001) 1-184.

