

# اثر pH محیط سنتز بر روی اندازه نانوبلورک‌ها و تغییر فاز زیرکونیا تهیه شده به روش سل-ژل

لیلا کرم زاده<sup>۱\*</sup>، ایمان مباشرپور<sup>۱</sup>، محمد صادق عبدی مقصدلو<sup>۲</sup>، ابراهیم جباری<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

<sup>۲</sup> گروه مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر، ایران



مهندس لیلا کرم زاده، نویسنده‌ی اول مقاله، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک

I\_karami89@yahoo.com

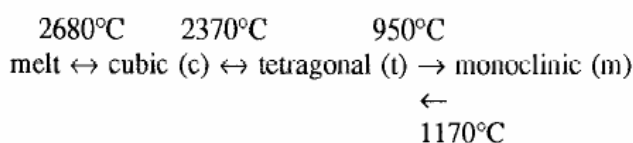
**چکیده:** دمای ذوب بالا، ضریب انبساط حرارتی بالا، هدایت حرارتی پایین و مقاومت سایشی خوب، زیرکونیا را به عنوان یک گزینه مناسب برای کاربردهای صنعت سرامیک مطرح ساخته است. در این پژوهش تاثیر pH محیط سنتز بر روی نوع فاز و اندازه ذرات زیرکونیا سنتز شده بررسی شده است. به منظور بررسی و مطالعه تغییرات ساختاری پودر زیرکونیا سنتز شده از روش‌های پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) استفاده گردید. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (TEM) نیز اندازه دانه‌ها و مورفولوژی آنها تخمین زده شد. نتایج نشان دهنده آن بود که اندازه بلورک‌های فاز تتراگونال و مونوکلینیک به ترتیب برابر با ۲۸ و ۶۸ نانومتر با روش سنتز در محیط اسیدی و در محیط بازی اندازه بلورک‌ها به ترتیب ۹۲ و ۳۲ نانومتر برای فازهای تتراگونال و مونوکلینیک به دست آمد. با توجه به نتایج در محیط بازی اندازه بلورک‌های فاز تتراگونال افزایش یافته ولی درصد کسر حجمی فاز تتراگونال کاهش یافته است در حالی که در محیط اسیدی درصد کسر حجمی فاز تتراگونال به دست آمده نسبت به محیط بازی بیشتر بوده ولی از اندازه بلورک کوچکتری برخوردار است.

**کلمات کلیدی:** زیرکونیا، تتراگونال، مونوکلینیک، سل-ژل.

## ۱- مقدمه

زیرکونیا یک ماده سخت، مستحکم و از لحاظ شیمیایی بی اثر است. نقطه ذوب آن بالا و ضریب اصطلاک و حرارتی ویژه آن پایین است. زیرکونیا در زمینه‌های مختلف علوم و تکنولوژی کاربرد دارد. زیرکونیا یک عایق حرارتی عالی است و از لحاظ زیستی هم ماده‌ای سازگار می‌باشد [۱]. زیرکونیا دارای ترکیبی از ویژگی‌ها از جمله سختی بالا، قدرت بالا، نقطه ذوب بالا و سازگاری زیستی بالا می‌باشد [۱].

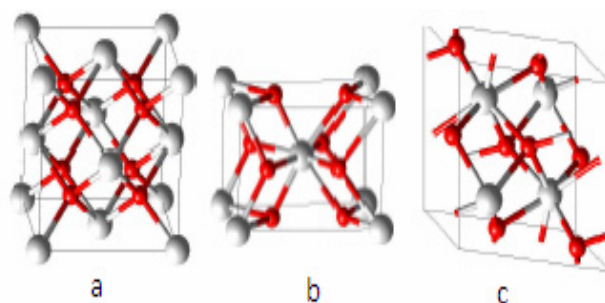
زیرکونیا در فشار محیط دارای پلیمرهای زیر می‌باشد:



استحاله t→m یک استحاله مارتنزیتی است که با افزایش حجم ۳٪ در دمای ۹۵۰ سانتیگراد و ۴/۹٪ در دمای محیط همراه می‌باشد. این تغییرات حجمی می‌تواند منجر به ایجاد میکروتورک‌هایی در حین سرد شدن شده و باعث تضعیف تخریب خواص مکانیکی ماده گردد. در شکل (۱) ساختارهای کریستالی زیرکونیا نشان داده می‌شود [۱].

ساختار مونوکلینیک (m) از دمای اتاق تا دمای ۱۱۷۰ سانتیگراد پایدار می‌باشد و در این نقطه به فاز تتراگونال (t) تبدیل می‌شود. فاز تتراگونال تا دمای ۲۳۷۰ سانتیگراد پایدار مانده و بعد از آن به فاز مکعبی (c) تبدیل می‌گردد. در یک ماده خالص، فاز مکعبی فقط در بالای دمای ۲۳۷۰ سانتیگراد پایدار بوده و در محصولات زینتر شده در دماهای پایین‌تر، این فاز تشکیل نمی‌گردد. زیرکونیای زینتر شده در بالای دمای ۱۱۷۰ سانتیگراد، در طول سرد کردن ناگهانی، به دلیل تغییرات چگالی در اثر استحاله تتراگونال به مونوکلینیک رخ می‌دهد متلاشی می‌شود. در کاربردهایی که دما در آنها

به بالای ۱۰۰۰ سانتیگراد می‌رسد بایستی زیرکونیا پایدار شود تا از تبدیل آن به فازهای دیگر که معمولاً مخرب نیز می‌باشند جلوگیری بعمل آید. با کاهش دما تا زیر دمای محیط می‌توان از ایجاد این استحاله جلوگیری کرد. این عمل یا با کاهش اندازه دانه فاز تتراگونال (تا زیر  $1\mu\text{m}$ ) انجام شده که در اثر کاهش اندازه دانه، حجم ماده و بنابراین انرژی آزاد شیمیایی، که نیروی محرکه استحاله می‌باشد، کاهش یابد و یا به وسیله استفاده از اکسیدهای پایدار کننده‌ای مناسب مثل ایتریا انجام گردد. اگر کریستال‌های تتراگونال بدون اینکه دچار استحاله گردند در ساختار باقی بمانند، استحکام‌یابی و چقرمه سازی قابل توجهی در هنگام استحاله کریستال‌های تتراگونال به منوکلینیک در طی بار گذاری رخ خواهد داد. در دمای اتاق این ذرات ریز زیرکونیای تتراگونال نیمه پایدار می‌باشند که بدین معنی است که فاز تتراگونال از دیدگاه ترمودینامیکی ناپایدار اما از دیدگاه سینتیکی پایدار می‌باشند. اگرچه بر سر این مطلب که استحاله فازی پدیده‌ای است که توسط جوانه‌زنی کنترل می‌شود، توافق وجود دارد، اما در مورد مکانیزم جوانه‌زنی توافقی وجود ندارد [۲ و ۱].



شکل ۱- ساختارهای کریستالی زیرکونیا (a) منوکلینیک (b) تتراگونال (c) مکعبی. دایره‌های سیاه اتم زیرکونیا و دایره‌های سفید اتم اکسیژن می‌باشند [۱].

برای سنتز زیرکونیا روش‌های زیادی وجود دارد. برای مثال آسیاب مکانیکی، روش‌های شیمیایی، هیدروترمال، سنتز شیمیایی بخار، رسوب دهی از محلول‌های نمکی آلی، تراکم گازهای خنثی و سل-ژل از جمله این روش‌ها هستند [۳-۶]. از بین این روش‌ها، فرآیند سل-ژل به دلیل قیمت مناسب‌تر، راحتی کنترل پارامترهای سنتز و ترکیب شیمیایی برای سنتز نانوپودرهای کامپوزیتی، بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

در این روش سنتز، pH محیط یکی از پارامترهای موثر بر تشکیل کمپلکس‌ها بوده که در نهایت بر روی اندازه ذرات و بلورک‌ها تأثیر خواهد گذاشت. در فرآیند سل-ژل واکنش دو ماده آب و آلکوکسید بسیار کند است و با افزودن الکل، محلول رقیق‌تر هم می‌شود، در نتیجه سرعت واکنش باز هم کاهش می‌یابد. برای افزایش سرعت واکنش، می‌توان از کاتالیزور استفاده کرد. کاتالیزوری را که برای تسریع واکنش مورد استفاده قرار می‌دهیم باید به گونه‌ای باشد که بعد از انجام واکنش بتوان آن را به راحتی از محیط خارج کرد. به عنوان مثال در گزارش محققان، هم از اسیدها و هم از بازها به عنوان کاتالیزور در آماده سازی ذرات سیلیس استفاده شده است که هر کدام مزایا و معایب خود را دارند. در محیطی با خاصیت بازی، ذرات تا اندازه ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر به سرعت رشد می‌کنند. در این حالت، نیروهای دافعه باعث می‌شود که ذرات جدا از هم باقی بمانند. در محیط اسیدی، ذرات در اندازه ۲ تا ۴ نانومتر متوقف می‌شوند، ولی در ادامه فرآیند، به سرعت به هم می‌پیوندند و ذرات بزرگتر را تشکیل می‌دهند. از معایب دیگر این کاتالیزورها این است که باعث به وجود آمدن محصولات جانبی می‌شوند و دیگر نمی‌توان محصول را با همان پیوندهای شیمیایی مورد نظر تهیه کرد [۷ و ۸].

هدف اصلی این تحقیق نیز تلاش برای سنتز زیرکونیای تتراگونال پایدار با بلورک‌های نانومتری با استفاده از فرآیند سل-ژل در دمای پایین با تغییر pH محیط و بررسی تأثیر این تغییر بر روی اندازه‌های نانو بلورک‌های زیرکونیا تتراگونال و میزان فاز به دست آمده بوده است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- سنتز زیرکونیا در محیط اسیدی

نمک اکسی دی کلرید زیرکونیم هشت آبه (Merck No.8917) با فرمول  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  را در مقدار مشخصی اسید اگزالیک

$(COOH)_2 \cdot 2H_2O$  به نسبت ۱: ۰/۷ حل کرده و در هم می‌آمیزیم. به منظور افزایش سرعت ژل شدن و رسیدن به مورفولوژی مناسب پلی وینیل الکل را نیز در سوسپانسیون فوق افزوده، محلول را بر روی همزن مغناطیسی و با دور مشخص (۸۰۰rpm) همگن و یکنواخت می‌کنیم نتیجه یک محلول شفاف و یکدست خواهد بود که با ادامه همزدن یکنواخت، محلول ویسکوز و کدر خواهد شد. در ادامه محصول را تحت حرارت ۵۰ درجه سانتیگراد در آون به مدت ۲۴ ساعت خشک می‌کنیم. در نهایت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه کلسینه می‌کنیم. در این آزمایش pH محلول در حدود ۱ الی ۲ باقی می‌ماند.

## ۲-۲- سنتز زیرکونیا در محیط بازی

نمک اکسی دی کلرید زیرکونیم هشت آبه (Merck No.8917) با فرمول  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  یک مولار بدست را به آمونیاک ۲۵ درصد به وسیله یک ارتعاشگر مغناطیسی با دور مشخص (۸۰۰rpm) به مدت یک ساعت در دمای اتاق مخلوط می‌کنیم. سپس رسوب به دست آمده با استفاده از یک کاغذ صافی فیلتر می‌شود. pH محلول را در محدوده ۹ کنترل می‌کنیم. سپس سوسپانسیون بدست آمده به مدت یک ساعت جهت حذف آلودگی‌های احتمالی موجود، تحت امواج فراصوت در دستگاه آلتراسونیک قرار داده سپس در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۲۴ ساعت خشک می‌شود و سپس در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۳۰ دقیقه کلسینه می‌شود.

## ۲-۳- مشخصه‌یابی و آنالیز

برای تعیین فازهای به دست آمده بعد از حرارت دیدن نمونه‌ها و مطالعه ساختار آنها از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده گردید. الگوهای پراش پرتو ایکس با دستگاه پراش پرتو ایکس Siemens تحت ولتاژ ۳۰Kv و جریان ۲۵mA صورت گرفت. در تمام آزمایش‌ها از اشعه ایکس  $Cu K\alpha$  با طول موج  $1/54.04 \text{ \AA}$  استفاده شد. زمان اقامت در هر گام یک ثانیه، اندازه گام ۰/۰۲ درجه و محدوده روبش بین ۲۰ تا ۷۰ درجه انتخاب گردید. جهت تعیین نوع فازها و بررسی پیک‌های شناسایی شده، از نرم‌افزار X'Pert High Score Plus استفاده شد.

اندازه متوسط دانه‌ها با استفاده از فرمول Scherrer بر مبنای رابطه (۱) زیر تعیین گردید [۹]:

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

که در آن، B عرض پیک در نصف ارتفاع (برحسب رادیان)،  $\lambda$  طول موج اشعه مورد استفاده بر حسب nm،  $\theta$  زاویه تفرق بلندترین پیک برحسب رادیان و d قطر متوسط دانه‌ها بر حسب nm می‌باشد. این رابطه هنگامی قابل استفاده است که اندازه دانه‌های کریستالی کمتر از  $1000 \text{ \AA}$  باشد. اندازه دانه‌های محاسبه شده با کمک رابطه شرر تخمینی بوده و با اعمال نسبت‌های تصحیح مربوط می‌توان دقت این روش را بهبود بخشید. برای تعیین اندازه دانه‌ها از پیک‌های مربوط به صفحاتی که دارای ماکزیمم شدت هستند، به دلیل وضوح و تفکیک مناسب آنها از سایر پیک‌ها استفاده گردید.

کسر حجمی فازها زیرکونیا نیز با استفاده از الگوی پراش اشعه ایکس و به کمک رابطه (۲) موسوم به رابطه Garvie Nicholson (G-N) محاسبه می‌شود [۱۰].

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}{I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + I_t(101)} \quad (2)$$

که در آن  $X_m$  درصد فاز مونوکلینیک،  $I_m$  شدت پیک صفحات کریستالی فاز مونوکلینیک، و  $I_t$  شدت پیک صفحه کریستالی فاز تتراگونال می‌باشد.

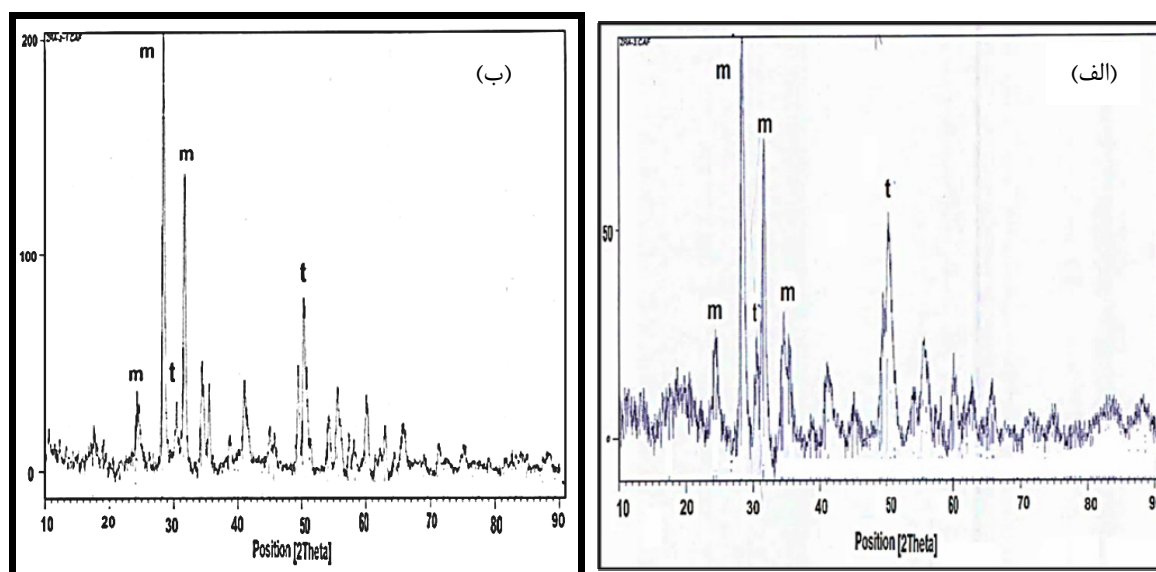
برای تعیین بنیان شیمیایی پودرهای زیرکونیا به دست آمده در محیط اسیدی و بازی از طیف سنجی فرو سرخ استفاده شد. برای مطالعات طیف سنجی فرو سرخ از دستگاه FT-IR مدل Bruker IFS 48 ساخت آلمان در محدوده عدد موج  $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$  در حالت عبوری استفاده شد.

برای بررسی اندازه و مورفولوژی ذرات زیرکونیا تهیه شده، پس از عملیات حرارتی و همچنین بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات در محیط‌های سنتز متفاوت از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips استفاده شد.

جهت نمونه سازی در میکروسکوپ الکترونی عبوری، نمونه‌های پودر به صورت سوسپانسیون تهیه شد. این سوسپانسیون بر روی یک سری فیلم کربنی ریخته و مجموعه بر روی یک شبکه فلزی از جنس مس قرار گرفت. با استفاده از تصاویر حاصل، اندازه متوسط ذرات پودر تعیین و تغییرات آن بررسی شد.

### ۳- نتایج و بحث

در شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس زیرکونیا سنتز شده در دو محیط اسیدی (شکل ۲ الف) و بازی (شکل ۲ ب) مشاهده می‌شود. با توجه به این دو الگو مشاهده می‌شود که در هر دوروش سنتز زیرکونیا به دست آمده شامل فازهای مونوکلینیک و تتراگونال است. با کمک روش Garvie Nicholson میزان فازهای به دست آمده در هر روش تعیین شد که به ترتیب مطابق با جدول ۱ برای روش اسیدی ۵۴ درصد تتراگونال و برای روش بازی ۳۳ درصد کسر حجمی فاز تتراگونال بوده است. همچنین با استفاده از روش شرر و با استفاده از پیک اصلی فازهای تتراگونال و مونوکلینیک اندازه بلورک‌های این دو فاز در هر کدام از روش‌های سنتز اسیدی و بازی تعیین گردید. نتایج نشان دهنده آن بود که اندازه بلورک‌های فاز تتراگونال و مونوکلینیک به ترتیب برابر با ۲۸ و ۶۸ نانومتر با روش سنتز در محیط اسیدی است. در محیط بازی اندازه بلورک‌ها به ترتیب ۹۲ و ۳۲ نانومتر برای فازهای تتراگونال و مونوکلینیک به دست آمد. با توجه به نتایج می‌توان گفت در محیط اسیدی درصد کسر حجمی فاز تتراگونال به دست آمده نسبت به محیط بازی بیشتر بوده ولی از اندازه بلورک کوچکتری برخوردار است. در محیط بازی اندازه بلورک‌های فاز تتراگونال افزایش یافته ولی درصد کسر حجمی فاز تتراگونال کاهش یافته است.



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس زیرکونیا سنتز شده در دو محیط اسیدی (الف) و بازی (ب) (m: فاز مونوکلینیک و t: فاز تتراگونال)

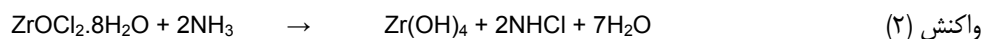
جدول ۱- مقایسه کسر حجمی فاز تتراگونال و اندازه دانه‌های فازهای تتراگونال و مونوکلینیک زیرکونیا به دست آمده در محیط اسیدی و بازی

محیط واکنش	اندازه دانه فاز تتراگونال nm	اندازه دانه فاز مونوکلینیک nm	کسر حجمی فاز تتراگونال (%)
اسیدی	28	68	54
بازی	92	32	33

سنتز در محیط اسیدی بر اساس واکنش (۱) اتفاق می‌افتد. در محیط‌های اسیدی واکنش‌های هیدرولیز و متراکم شدن یک جا اتفاق می‌افتد، پس از آن گروه‌های هیدراته با یکدیگر اتصال پیدا کرده که در اثر این فرآیند یک توده ژل مانند تشکیل می‌شود. خواص ژل نیز وابسته به نسبت مولی آب و اکسید، دما، نوع حلالیت و ماهیت کاتالیزور است.



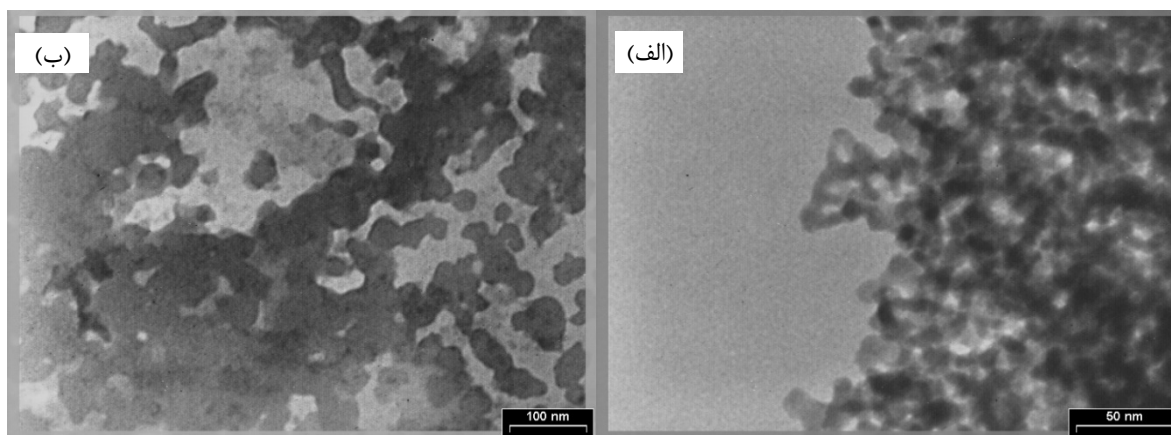
سنتز در محیط بازی مطابق با واکنش ۲ صورت می‌گیرد. در محیط بازی واکنش هیدرولیز بسیار سریع‌تر از واکنش متراکم شدن اتفاق می‌افتد. تهیه هیدروکسید زیرکونیا  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  شامل هیدرولیز پیش سازه‌های زیرکونیایی در آب تحت شرایط قلیایی می‌باشد. در نتیجه در محیط قلیایی حصول محصول رسوبی غیر قابل کنترل است. برای کنترل بر شرایط رسوب می‌توان از الکل به جای آب به عنوان محلول استفاده کرده و یا ذرات را در اندازه کوچک و به صورت همگن در محلول پخش نمود، به نحوی که حرکت براونی، سل کلوییدی را به صورت سوسپانسیون نگه دارد و از ته نشین شدن آن جلوگیری کند.



در سنتز به روش سل-ژل شرایط پایداری فاز تتراگونال، بیشتر خواهد بود. از آنجایی که انرژی آزاد فاز منوکلینیک در حالت بالک پایین‌تر از تتراگونال و برعکس انرژی آزاد سطحی ذرات نانو فاز تتراگونال پایین‌تر از منوکلینیک است، لذا زمانی که اندازه این ذرات در یک دمای معین از یک حد بحرانی کوچک‌تر باشد، فاز تتراگونال پایدار خواهد بود [۳].

فاکتورهایی مانند تنش‌های موجود در مرز حوزه‌های مغناطیسی، نطفه‌های جوانه‌زنی، جای خالی‌های آنیونی، و کاتیون‌های جذب شده به پایداری فاز تتراگونال کمک می‌کنند [۴ و ۵]. حضور گروه‌های هیدروکسیل OH و لیگاندهایی نظیر سولفات، فسفات و کربوکسیل (COOH) عامل پایدارکننده فاز تتراگونال هستند.

جهت بررسی نتایج به دست آمده در مورد اندازه بلورک‌ها توسط آنالیز XRD و مشاهده دانه‌ها، پودر زیرکونیا سنتز شده پس از خشک شدن و بعد از کلسینه کردن در دمای  $1000^\circ\text{C}$  در دو محیط سنتزی بازی و اسیدی توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل‌های ۳ الف و ب نشان داده شده است. با توجه به تصاویر به دست آمده و تخمین اندازه بلورک‌ها از روی تصاویر می‌توان گفت نتایج به دست آمده از مشاهده دانه‌ها در زیر میکروسکوپ الکترونی عبوری با نتایج محاسبه اندازه دانه‌ها به وسیله رابطه شرر تقریباً همخوانی داشته و با هم مطابقت می‌کنند.

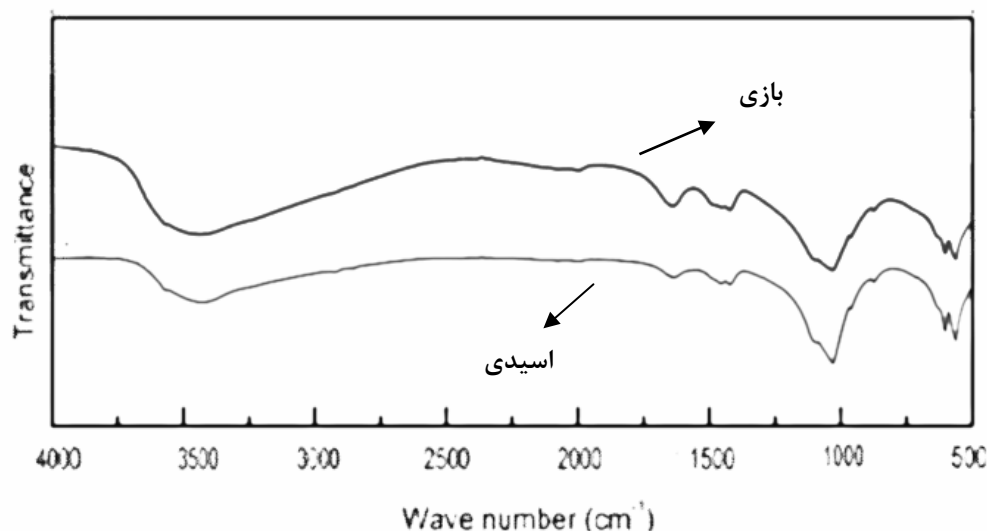


شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از پودر زیرکونیا سنتز شده در دو محیط اسیدی (الف) و بازی (ب)

همانطور که در شکل ۳ الف مشخص است در محیط اسیدی ذرات پودر زیرکونیا به دست آمده ریزتر و درهم تنیده و به صورت آگلومره هستند در حالی که در مورد ذرات زیرکونیا سنتز شده در محیط بازی شکل ۳ ب ذرات زیرکونیا به دست آمده درشت‌تر بوده در حالی که پدیده آگلومره شدن همچنان در این پودر به دلیل ریز بودن ذرات مشاهده می‌شود.

بررسی اتصال پیوندی نانوپودرهای زیرکونیایی به دست آمده در هر دو محیط اسیدی و بازی به وسیله آنالیز FT-IR مورد مطالعه قرار گرفته و نتایج آن در شکل ۴ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که رفتار الگوی طیف سنجی مادون قرمز پودر زیرکونیا سنتز شده در هر دو محیط اسیدی و بازی یکسان بوده و تقریباً بر هم منطبق‌اند. پیک موجود در طول موج  $670\text{ cm}^{-1}$  بیانگر ارتعاشات کششی پیوندهای Zr-O می‌باشد. پیک‌های متعلق به فاز زیرکونیایی تتراگونال عموماً در عدد موج‌های  $574\text{ cm}^{-1}$  و  $667\text{ cm}^{-1}$  [۱۱ و ۱۲]. پیک موجود در محدوده  $3500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به رطوبت هوای جذب شده و یا گروه‌های

هیدروکسیل جذب شده بر روی سطح است. پیک‌های ضعیف موجود در محدوده  $1100$ ،  $1390$  و  $1620$  مربوط به گروه‌های کربنات و کربونیل است که می‌تواند از طریق جذب سطحی گازهای مونو اکسید کربن و دی اکسید کربن بر روی زیرکونیا سنتز شده به وجود آمده باشد [۱۱ و ۱۲].



شکل ۴- طیف سنجی مادون قرمز زیرکونیا سنتز شده در دو محیط اسیدی (الف) و بازی (ب)

#### ۴- نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج مشاهده می‌شود که در هر دوروش سنتز زیرکونیا در محیط اسیدی و بازی زیرکونیا به دست آمده شامل فازهای مونوکلینیک و تتراگونال است. میزان فازهای به دست آمده در روش اسیدی ۵۴ درصد تتراگونال و برای روش بازی ۳۳ درصد کسر حجمی فاز تتراگونال بوده است. نتایج نشان دهنده آن بود که اندازه بلورک‌های فاز تتراگونال و مونوکلینیک به ترتیب برابر با ۲۸ و ۶۸ نانومتر با روش سنتز در محیط اسیدی است. در محیط بازی اندازه بلورک‌ها به ترتیب ۹۲ و ۳۲ نانومتر برای فازهای تتراگونال و مونو کلینیک به دست آمد. می‌توان گفت در محیط اسیدی درصد کسر حجمی فاز تتراگونال به دست آمده نسبت به محیط بازی بیشتر بوده ولی از اندازه بلورک کوچکتری برخوردار است. در محیط بازی اندازه بلورک‌های فاز تتراگونال افزایش یافته ولی درصد کسر حجمی فاز تتراگونال کاهش یافته است.

#### مراجع

- [1] W. E. Lee and W. M. Rainforth, "Ceramics Microstructures Property Control By Processing", Chapman & Hall, 1994.
- [2] D. E. Clark and B. K. Zaitos, "Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductores: Principles, Testing, Characterization and Applications ", Noyes publication, 1992.
- [3] A.U. Maheswari, S.S. Kumar, and M. Sivakumar, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 6, 2013, 4409.
- [4] F. Davar, A. Hassankhani, and M.R. Loghman-Estarkic, Ceramics International, 39, 2013, 2933.
- [5] M. Bashir, S. Riaz, , Z.N. Kayani, and S. Naseem, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 74, 2015, 289.
- [6] N. Mamana, A. Ortiz, F. Sánchez-Bajo, R. Caruso, Ceramics International 40, 2014 16829.
- [7] M. M. Kashani-Motlagh, A. Maghsoudipour, L. Majidzadeh Gorjani and F. Hashemzadeh, International Journal of the Physical Sciences, 6(10), 2011, 2518.
- [8] C. N. Chervin, B. J. Clapsaddle, H. W. Chiu, A. E.Gash, J. H. Satcher, Jr., S. M. Kauzlarich, Chemistry of Materials, 2005 , UCRL-JRNL-209759.
- [9] B. D. Culity, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley, Reading, MA. 1978.
- [10] M. R. Gauna, M. S. Conconi, S. Gomez, G. Suarez, E. F. Aglietti, N. M. Rendtorff, Ceramics – Silikáty 59 (4), 2015, 318.
- [11] J. Judes, V. Kamaraj, Materials Science-Poland, 27, 2009, No. 2,
- [12] B. Bagchi, R. Nath Basu, Journal of Alloys and Compounds, 647, 2015, 620.