

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

لیلا کرم زاده<sup>۱\*</sup>، ایمان مباشرپور<sup>۱</sup>، محمد صادق عبدی مقصودلو<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،  
نویسنده اول مقاله، پژوهشگاه  
مواد و انرژی، پژوهشکده  
سرامیک

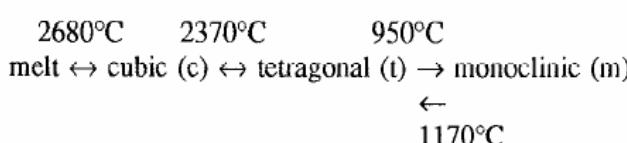
**چکیده:** دمای ذوب بالا، ضریب انبساط حرارتی بالا، هدایت حرارتی پایین و مقاومت سایشی خوب، زیرکونیا را به عنوان یک گرینه مناسب برای کاربردهای صنعت سرامیک مطرح ساخته است. در این پژوهش تأثیر pH محیط سنتز بر روی نوع فاز و اندازه ذرات زیرکونیا سنتز شده بررسی شده است. به منظور بررسی و مطالعه تغییرات ساختاری 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 مورfolوژی آنها تخمین زده شد. نتایج نشان دهنده آن بود که اندازه بلورک‌های فاز تتراترونال 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 ۲۲ نانومتر برای فازهای تتراترونال و مونوکلینیک به دست آمد. با توجه به نتایج در محیط بازی اندازه بلورک‌های فاز تتراترونال افزایش یافته ولی درصد کسر حجمی فاز تتراترونال کاهش یافته است در حالی که در محیط اسیدی درصد کسر حجمی فاز تتراترونال به دست آمده نسبت به محیط بازی بیشتر بوده ولی از اندازه بلورک کوچکتری برخوردار است.

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

## ۱- مقدمه

زیرکونیا یک ماده سخت، مستحکم و از لحاظ شیمیایی بی اثر است. نقطه ذوب آن بالا و ضریب اصطلاحک 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].

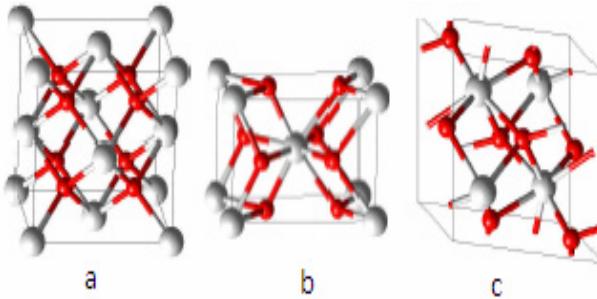
زیرکونیا در فشار محیط دارای پلیمرهای زیر می‌باشد:



استحاله  $t \rightarrow m$  یک استحاله مارتزیتی 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 میکروترکهایی در حین سرد شدن شده و باعث تضعیف تخریب خواص مکانیکی ماده گردد. در شکل (۱) ساختارهای کریستالی زیرکونیا نشان داده می‌شود [۱].

ساختار منوکلینیک (m) از دمای اتفاق تا دمای ۱۱۷۰ سانتیگراد پایدار می‌باشد و در این نقطه به فاز تتراترونال (t) تبدیل می‌شود. فاز تتراترونال 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 زیتر شده در دماهای پایین‌تر، این فاز تشکیل نمی‌گردد. زیرکونیایی زیتر شده در بالای دمای ۱۱۷۰ سانتیگراد، در طول سرد کردن ناگهانی، به دلیل تغییرات چگالی در اثر استحاله تتراترونال به منوکلینیک رخ می‌دهد متلاشی می‌شود. در کاربردهایی که دما در آنها

به بالای ۱۰۰۰ سانتیگراد می‌رسد با استیزی زیرکونیا پایدار شود تا از تبدیل آن به فازهای دیگر که معمولاً مخرب نیز می‌باشد 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 تتراترونال (تا زیر  $1\mu\text{m}$ ) انجام شده که در اثر کاهش اندازه دانه، حجم ماده و بنابراین انرژی آزاد شیمیایی، که نیروی حرکت استحاله می‌باشد، کاهش یابد و یا به وسیله استفاده از اکسیدهای پایدار کننده‌ای مناسب مثل ایتریا انجام گردد. اگر کریستال‌های تتراترونال بدون اینکه دچار استحاله گردد در ساختار باقی بمانند، استحکام‌یابی و چرمه سازی قابل توجهی در هنگام استحاله کریستال‌های تتراترونال به منوکلینیک در طی بارگذاری رخ خواهد داد. در دمای اتفاق این ذرات ریز زیرکونیای تتراترونال نیمه پایدار می‌باشد که بدین معنی است که فاز تتراترونال از دیدگاه ترمودینامیکی ناپایدار اما از دیدگاه سینتیکی پایدار می‌باشد. 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 [۱ و ۲].



شکل ۱- ساختارهای کریستالی زیرکونیا (a) منوکلینیک (b) تتراترونال (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 تاثیر 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 می‌باشد. 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 تتراترونال پایدار با بلورک‌های نانومتری با استفاده از فرآیند سل-ژل در دمای پایین با تغییر pH محیط و بررسی تاثیر این تغییر بر روی اندازه‌های نانو بلورک‌های زیرکونیا تتراترونال 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)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) به نسبت ۱:۷ حل کرده و در هم می‌آمیزیم. به منظور افزایش سرعت ژل شدن و رسیدن به مرغولوژی مناسب پلی وینیل الکل را نیز در سوسپانسیون فوق افزوده، محلول را بر روی همزن مغناطیسی و با دور مشخص (۸۰۰ rpm) 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<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O یک مولار بدهست را به آمونیاک ۲۵ درصد به وسیله یک ارتعاشگر مغناطیسی با دور مشخص (۸۰۰ rpm) 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 ۹-۱۰ کنترل می‌کنیم. سپس سوسپانسیون بدست آمده به مدت یک ساعت جهت حذف آلگومرهای احتمالی موجود، تحت امواج فرآصوت 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.

## ۳-۲- 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 ۳۰ kV و جریان ۲۵ mA صورت گرفت. در تمام آزمایش‌ها از اشعه ایکس Cu K $\alpha$  با طول موج ۱/۵۴۰۴ Å استفاده شد. زمان اقامت در هر گام یک ثانیه، اندازه 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 برحسب nm،  $\theta$  زاویه تفرق بلندترین پیک برحسب رادیان و  $d$  قطر متوسط دانه‌ها برحسب nm می‌باشد. این رابطه هنگامی قابل استفاده است که اندازه دانه‌های کریستالی کمتر از ۱۰۰۰ Å باشد. اندازه دانه‌های محاسبه شده با کمک رابطه شر 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 وجود 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].

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

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

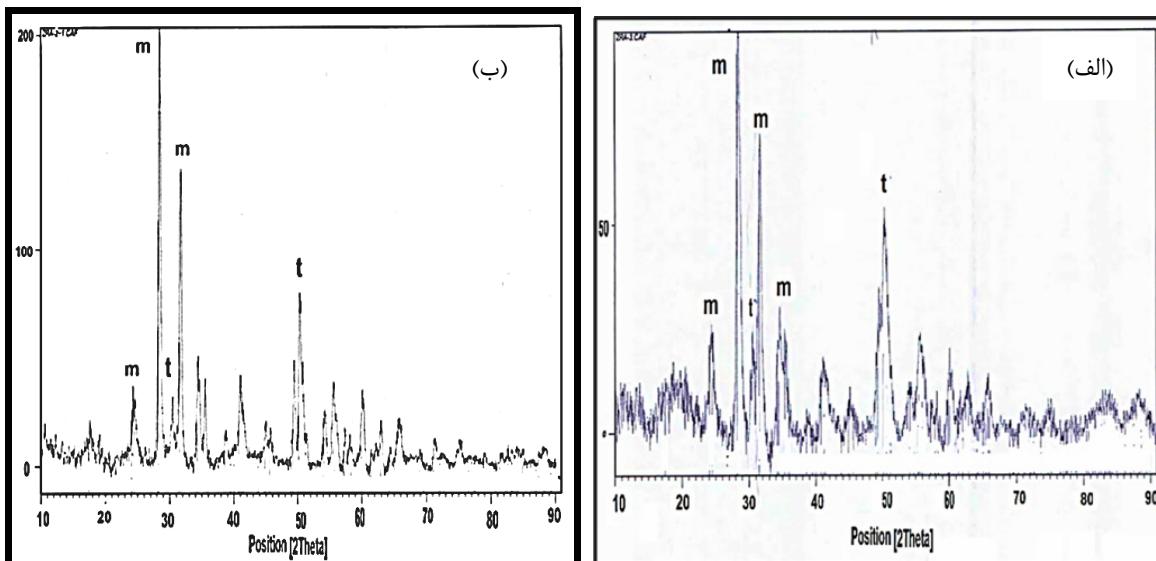
برای تعیین بنیان شیمیایی پودرهای زیرکونیا به دست آمده در محیط اسیدی و بازی از طیف سنجی فرو سرخ استفاده شد. برای مطالعات طیف سنجی فرو سرخ از دستگاه FT-IR مدل Bruker IFS 48 ساخت آلمان در محدوده عدد موج ۵۰۰-۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> در حالت عبوری استفاده شد.

برای بررسی اندازه و مرغولوژی ذرات زیرکونیا تهیه شده، پس از عملیات حرارتی و همچنین بررسی مرغولوژی و اندازه ذرات در محیط‌های سنتر 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 تتراترگونال 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 تتراترگونال و برای روش بازی ۳۳ درصد کسر حجمی فاز تتراترگونال بوده است. همچنین با استفاده از روش شرر و با استفاده از پیک اصلی فازهای تتراترگونال 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 تتراترگونال 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 تتراترگونال و مونوکلینیک به دست آمد. با توجه به نتایج می‌توان گفت در محیط اسیدی درصد کسر حجمی فاز تتراترگونال به دست آمده نسبت به محیط بازی بیشتر بوده ولی از اندازه بلورک کوچکتری برخوردادست. در محیط بازی اندازه بلورک‌های فاز تتراترگونال افزایش یافته ولی درصد کسر حجمی فاز تتراترگونال 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 تتراترگونال)

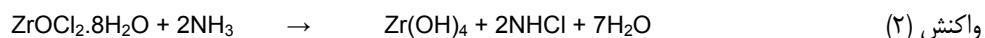
جدول ۱- مقایسه کسر حجمی فاز تتراترگونال و اندازه دانه‌های فازهای تتراترگونال و مونوکلینیک زیرکونیا به دست آمده در محیط اسیدی و بازی

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

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 الکسید، دما، نوع حلالت و ماهیت کاتالیزور است.

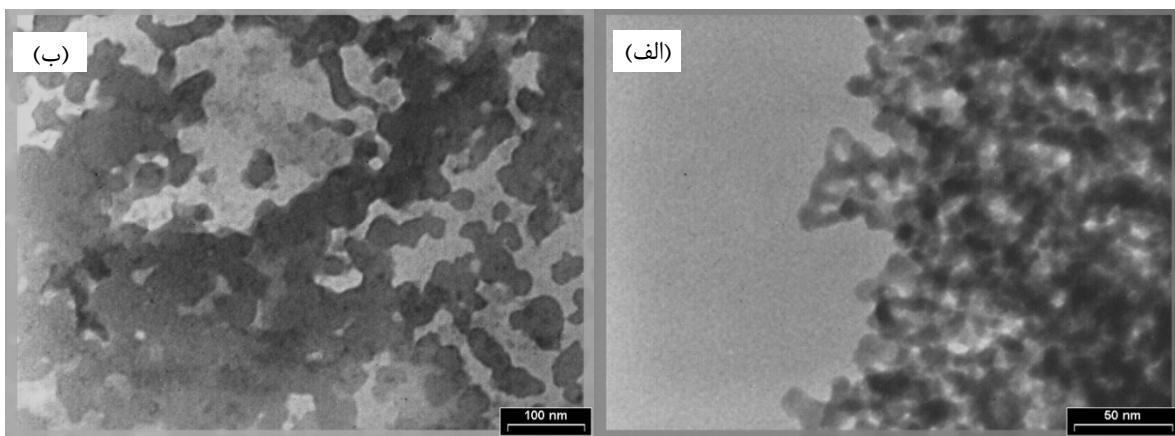


سنتز در محیط بازی مطابق با واکنش ۲ صورت می‌گیرد. در محیط بازی واکنش هیدرولیز بسیار سریع‌تر از واکنش متراکم شدن اتفاق می‌افتد. تهیه هیدروکسید زیرکونیا<sup>۴</sup>  $\text{Zr(OH)}_4$  شامل هیدرولیز پیش سازه‌های زیرکونیایی در آب تحت شرایط قلیایی می‌باشد. در نتیجه در محیط قلیایی حصول محصول رسوی غیر قابل کنترل است. برای کنترل بر شرایط رسوی 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، سلکلوبیدی را به صورت سوسپانسیون نگه دارد و از ته نشین شدن آن جلوگیری کند.



در سنتز به روش سل-ژل شرایط پایداری فاز تتراتیتانیک، بیشتر خواهد بود. از آنجایی که انرژی آزاد فاز منوکلینیک در حالت بالک پایین‌تر از تتراتیتانیک و برعکس انرژی آزاد سطحی ذرات نانو فاز تتراتیتانیک پایین‌تر از منوکلینیک است، لذا زمانی که اندازه این ذرات در یک دمای معین از یک حد بحرانی کوچک‌تر باشد، فاز تتراتیتانیک پایدار خواهد بود [۳]. فاکتورهایی مانند تنفسهای موجود در مرز حوزه‌های مغناطیسی، نطفه‌های جوانه‌زنی، جای خالی‌های آئیونی، و کاتیون‌های جذب شده به پایداری فاز تتراتیتانیک کمک می‌کنند [۴ و ۵]. حضور گروه‌های هیدروکسیل OH و لیگاند‌هایی نظیر سولفات، فسفات و کربوکسیل (COOH) عامل پایدارکننده فاز تتراتیتانیک هستند.

چهت 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 ۱۰۰۰°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 شر تقریباً همخوانی داشته و با هم مطابقت می‌کنند.

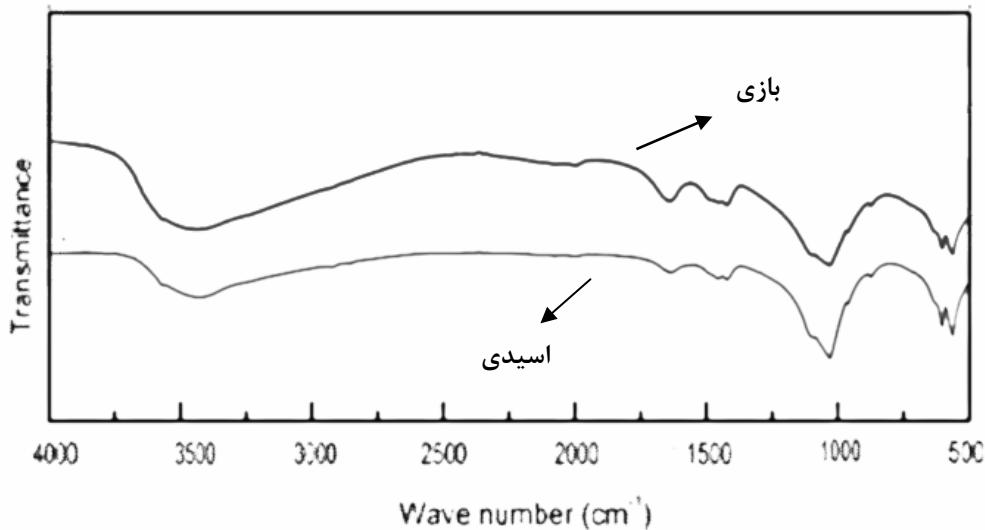


شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از پودر زیرکونیا سنتز شده در دو محیط اسیدی (الف) و بازی (ب)

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 سنتجی 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 تتراتیتانیک عموماً در عدد موج‌های  $576\text{ cm}^{-1}$  و  $667\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شوند [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  $1100\text{--}1390\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$  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 [11 و 12].



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 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 مونوکلینیک 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 برخوردادست. 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. Zois, "Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors: 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. Cullity, "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. Kamara, Materials Science-Poland, 27, 2009, No. 2,
- [12] B. Bagchi, R. Nath Basu, Journal of Alloys and Compounds, 647, 2015, 620.