

سنتز نانوساختارهای تیتانات باریم (BaTiO₃) با استفاده از فرآیند هیدروترمال

صاحبعلی منافی^{۱٬۰}٬ محمدرضا رحیمی پور^۲٬ محمد حسن صرافی^۲٬ فهیمه خندان^۱٬ مینا زندکریمی^۱٬ سیده محیا مرتضوی^۱ و نادره آموزگار^۱ ۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود ۲- یژوهشگاه مواد و انرژی، یژوهشکده سرامیک

تاريخ ثبت اوليه: ١٣٨٩/٠۴/١٩، تاريخ دريافت نسخه اصلاح شده: ١٣٨٩/٠۶/١٧، تاريخ پذيرش قطعي: ١٣٨٩/٠٧/١۶

چکیدہ

در این تحقیق، نانوکریستالهای BaTiO₃ به روش هیدروترمال در حضور دو پراکندهساز Dolapix ET85 و Dolapix CT64 و Dolapix ET85 بر اندازه ذرات پـودر سـنتز ^O ۱۸۰ ^oC به مدت ۲/۵ ساعت سنتز شد. همچنین تاثیر پارامترهای KOH/Ti ،Ba/Ti ،H₂O/Ti و KOH/Ba بر انـدازه ذرات پـودر سـنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر آن، فازهای تشکیل شده در نمونه با آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) مشخص و ریزساختار آنها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشاهده شد. بررسی اندازه دانه نمونههای حاصل از سنتز هیدروترمال در حضور هر دو پراکندهساز بیانگر این مطلب بود که در نمونههایی با پراکندهساز Dolapix ET85 در مقایسه با Dolapix CT64 نتایج بهتـری حاصل می شود. همچنین نتایج آنالیز XRD و XRD دستان دادند که با افزایش PH، اندازه ذرات و اندازه دانه کاهش می یابد.

واژههای کلیدی: تیتانات باریم، نانوساختار، هیدروترمال، پروسکایت.

۱– مقدمه

امروزه مواد نانوساختار به دلیل نقش کلیدیشان در پیداکردن پاسخ بسیاری از مشکلات اساسی مورد مطالعه قرار میگیرند. به دلیل تقاضای بشریت، ویژگیهای دیالکتریک (اساسا غیر هادی) مواد سرامیکی به سرعت در حال افزایش هستند. در عین حال بشر برای کاهش اندازه دستگاههای ارتباطی به کوچکترین و سبکترین حالت ممکن تلاش میکند. به دلیل این تمایل، مواد با ثابت دیالکتریک بالا مانند تیتانات باریم امروزه در بین

خانواده پروسکایت (Provskite) شامل بسیاری از تیتانات-ها میباشند که کاربردهای الکتروسرامیکی مختلفی از قبیل الکترونیک، الکتریکی، نوری و غیره دارند. تیتانات باریم با ساختار پروسکایت یک ماده فروالکتریک با ثابت دیالکتریک بالا است که کاربرد وسیعی در ساخت اجزای الکترونیکی مانند خازنهای چندلایه (MLCs)،

مواد سرامیکی از اهمیت زیادی برخوردار است [۱]. خصوصیات نانوکریستالها، نه تنها به ترکیب شیمیایی وابسته است بلکه به ساختار فاز، اندازه ذرات و توزیع آنها نیز بستگی دارد.

^{*} **عهدەدار مكاتبات:** صاحبعلى منافى

نشانی: شاهرود، بلوار دانشگاه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود

sin_manafi2005@yahoo.com ، دورنگار: ۲۲۳۹۴۲۸۳-۲۷۳۰، پستالکترونیکی: ali_manafi2005@yahoo.com

مقاومت های برقی (PTC)، حسگرهای پیزوالکتریک و همچنین ابزارهای الکتریکی و نوری دارد [۱۶-۲]. سنتز هیدروترمال فرآیندی است که با استفاده از واکنشهای تکفازی یا هتروژن در محیطهای نیمه آبی و دماهای بیشتر از C° ۱۰۰ و فشار بالای یک اتمسفر در حالت محلول برای تولید مواد سرامیکی مورد استفادہ قرار می-گیرد. واکنشدهندهها عموما به صورت محلول، ژل یا سوسپانسیون هستند. مینرالایزرها (mineralizer) به صورت مواد معدنی یا آلی با غلظت بالا برای کنترل pH و افزایش حلالیت واکنشدهنده ها و همچنین مواد آلی و معدنی برای افزایش پراکندگی ذرات و کنترل شکل کریستال ها مورد استفاده قرار می گیرند. یکی از محدودیتهای سنتز هیدروترمال، عدم استفاده از این فرآیند در دماهای بالاتر از C° ۱۰۰۰ و فشار بالای ۵۰۰ MPa است [۱۷]. در این روش امکان تولید مواد پیشرفته مانند تکبلورهای تودهای، ذرات ریز و نانوذرات را فراهم می کند. تفاوتهای اصلی پودرهای سنتز شده به روشهای مختلف و فرآیند هیدروترمال عبارتند از:

- مستقيما از محلول خود تشكيل مى شوند.
- معمولا بدون آب، کریستالی یا آمورف هستند، بسته به دما، هرکدام از این حالتها اتفاق می افتد.
- اندازه ذرات در روش هیدروترمال با استفاده از
 دما، قابل کنترل است.
- شکل ذرات با استفاده از مواد اولیه قابل کنترل
 است.
 - · پودرها كاملا واكنش پذير هستند.
- در بیشتر موارد احتیاج به کلسینه کردن ندارند.
- همچنین در خیلی از موارد، احتیاج به فرآیند
 آسیاب ندارند.

چالش اساسی در علم نانومواد، کنترل دقیق اندازه و شکل ذرات است که مستقیما به روشهای تولید این مواد مربوط میشود. نانوذرات از طریق روشهای گوناگونی مانند جامد به جامد، مایع به جامد یا گاز به جامد بدست میآید. روشهای تولید در فاز محلول مانند هیدروترمال، یکی از با ارزشترین روشهای ساخت نانومواد در سالهای اخیر به شمار میآید و به دلیل کیفیت بالای محصولات بدست آمده از این روش، نسبت به سایر روشها برتری دارند.

فرآیند هیدروترمال روشی مناسب در تولید مواد محسوب میشود، زیـرا از نظـر محـیط ملایـم، و بـرای تولیـد مـواد پیشرفته نظیر تکبلـور تـودهای تـا ذرات خیلـی ریـز و در

نهایت نانوبلور یا نانوذرات بسیار مناسب است [۱۸]. بر اساس مشاهدات به دست آمده، روش هیدروترمال، برای تولید پودرهای خیلی ریـز بـا خلـوص بـالا، اسـتوکیومتری کنتـرل شـده، کیفیـت بـالا، توزیـع انـدازه ذرات باریـک، مورفولوژی کنترل شده، هم شـکل بـودن، نقـایص کمتر، ذرات فشـرده، بلـورینگی بـالا، تکرارپـذیری بـالا، کنتـرل میکروساختار، واکنشپـذیری، قابلیـت تـراکم بـالا و غیـره روش ایدهآلی است [۱۹]. در این تحقیق، از پیشمادههای مختلفی برای سـنتز یـودر

در این تحقیق، از پیشهادانهای محتقی برای سندر پوار BaTiO₃ به روش هیدروترمال استفاده شده است. شواهد نشان میدهد مکانیزم انحالال-رسوب نقش بسزایی در سنتز دارد.

۲- فعالیتهای تجربی

در کار حاضر، دو نوع محلول آبی تیتانیم از مخلوط کردن ۱۴/۶۶ گرم BaCl₂.2H₂O و BaCl₂.2H₂O با ۳/۷۶ گرم TiO₂ میرکت مرک (Merck Co.) در ۴۰ میلی لیتر آب مقطر بدست آمد. همچنین ۱/۵ گرم Dolapix ET85 مد محلول اضافه شد Dolapix CT64 به عنوان پراکندهساز به محلول اضافه شد و سپس Hq محلول با افزودن MCH 4M، بین ۱۳ تا ۱۳/۶ تغییر داده شد که در نهایت منجر به تشکیل یک محلول کلوئیدی سفید رنگ گردید و در پایان، حجم نهایی را با اضافه کردن آب مقطر به ۱۰۰ میلی لیتر رساندیم. پس از آمادهسازی، به مدت چند روز به محلول زمان داده شد تا به صورت یکنواخت درآید. سپس ۲۵ میلی لیتر از محلول کلوئیدی در ظرف تفلون ۱۰۰ میلی لیتری اتوکلاو ریخته شد و در دمای C^o ۱۸۰ به مدت ۲/۵ ساعت نگهداری

بعد از گذشت مدت زمان ذکر شده، محلول به طور آهسته سرد گردید تا به دمای محیط برسد. سپس محلول حاصل از کاغذ صافی عبور داده و با آب مقطر چندین بار شستشو داده شد و سرانجام در دمای C° ۱۲۰ به مدت ۶ ساعت در خشککن قرار داده شد تا جامد باقیمانده بر روی کاغـذ



صافی به صورت پودر کاملا خشک درآید. شـکل ۱ ترتیـب مراحل تهیه پودر را به صورت فلوچارت نشان میدهد.



شکل ۱: فلوچارت تهیه نانوپودرهای تیتانات باریم (BaTiO₃) به روش هیدروترمال.

1-۲ بررسی ترمودینامیک واکنش

به منظور بررسی انجام پذیری واکنش در دمای اتاق و دماهای بالاتر، مقدار آنتالپی و آنتروپی در دمای اتاق در رابطه انرژی آزاد قرار داده شد و میزان انرژی آزاد با استفاده از روابط زیر محاسبه شد که منفی بودن آن نشاندهنده انجام پذیری واکنش سنتز تیتانات باریم (BaTiO₃) در دمای اتاق و دماهای بالاتر است، بنابراین، با افزایش دما، واکنش طبق رابطه ۱ در جهت تولید محصول پیش می رود [۲۰].

 $BaCl_2.2H_2O + TiO_2 + H_2O \rightarrow BaTiO_3 + 2HCl + 2H_2O(1)$

انرژی آزاد گیبس محاسبه شده از رابطه ۲ kJ/mol ۱۱۲۲۱۴/۵ میباشد که نشاندهنده انجامپذیری واکنش است.

در جدول ۱، مقادیر آنتروپی و آنتالپی مواد اولیه و تیتانات باریم نهایی به صورت خلاصه آورده شده است. همانگونه که مشاهده می شود، آنتالپی تیتانات باریم نسبت به مواد اولیه بیشتر است که نشاندهنده انجام پذیری واکنش میباشد. بر اساس معادله ۲ میتوان گفت که انرژی آزاد گیبس منفی است، بنابراین واکنش به صورت خود به خودی میتواند انجام شود. لذا، در صورت اعمال انرژی اکتیواسیون کافی واکنش تشکیل تیتانات باریم از مواد اولیه موجود در جدول ۱ انجام پذیر خواهد بود.

ی جهت محاسبه انرژی آزاد.	آنتالپی و آنتروپ	جدول ۱: مقدار
--------------------------	------------------	---------------

مادہ	$\Delta S \left(\frac{J}{mol^{\circ}K} \right)$	$-\Delta H(\frac{KJ}{mol})$
BaCl ₂	١٢٣/٧	۸۵۸/۶
TiO ₂	۵ • /۶	٩۴۴
H_2O	۶۹/۹	۲۸۵/۸
BaTiO ₃	۱ • ٧/٩	1841/1
HCl	١٨۶	٩٢/٣

 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

۲-۲- تعیین اندازه دانهها

(۲)

روشهای استاندارد از یک دیگر تفکیک کرد. روش مورد استفاده در این پژوهش، بر اساس رابط ه شـرر (Scherrer) می باشد:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \tag{(7)}$$

که در آن D اندازه کریستالیتها بر حسب نانومتر، λ طول موج اشعه ایکس برحسب نانومتر، B پهنای بلندترین پیک در نصف ارتفاع برحسب رادیان و θ زاویه تفرق بلندترین پیک برحسب درجه میباشد. این رابطه هنگامی قابل استفاده است که اندازه دانههای بلوری کمتر از µm / (Å ۱۰۰۰Å) باشد. اندازه دانههای محاسبهشده با کمک رابطه شرر تخمینی خواهد بود. با اعمال نسبتهای تصحیح مربوط به کرنش و خطای دستگاه میتوان دقت این روش را بهبود داد [۲۱،۲۲].

XRD تعیین ثابت شبکه با استفاده از روش XRD با توجه به رابطه براگ، پراش پرتو ایکس (XRD) از صفحات مختلف بلورین میتواند نشاندهنده فاصله بین صفحات، d باشد:

$$2dSin\theta = n\lambda \tag{(f)}$$

در این رابطه n عدد صحیح، b فاصله بین صفحات، θ زاویه تفرق و λ طول موج پرتو ایکس از صفحات مختلف بلورین و مقدار آن برابر با ۱/۵۴۰۴ آنگستروم است. با توجه به این موضوع که زاویه پراش از الگوی ایکس بدست میآید، میتوان فاصله بین صفحات بلورین را با دقت مناسبی بدست آورد. با داشتن اندیسهای میلر برای هر صفحه با استفاده از رابطه ۵ میتوان ثابت شبکه را به ازای هر صفحه محاسبه کرد.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{(a)}$$

در رابطه فوق a پارامتر شبکه، k ،h و l اندیس صفحات و d فاصله بین صفحات میباشد [۲۳]. اشکال اساسی در استفاده از این روش برای بدست آوردن ثابت شبکه مقادیر متفاوت ثابت ناشی از صفحات مختلف است. راه حل پیشنهادی برای حل این مشکل توسط Nelson-Riley به

کرات مورد استفاده محققان قرار گرفته است. با توجه به اینکه با افزایش زاویه پراش تا ۹۰ درجه خطای موجود در محاسبه پراش کاهش می یابد، با برونیابی خط عبوری از بین مقادیر مختلف ثابت شبکه در زاویه ۹۰ درجه می توان مقدار دقیقی از ثابت شبکه را تخمین زد. رابطه ۴ عبارت پیشنهادی توسط Nelson-Riley را نشان می دهد.

$$F(\theta) = 0.5 \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$$
 (a)

در رابط ه پیشنهاد شده توسط Nelson-Riley، θ زاویه تفرق است. نکته دیگر در محاسبه ثابت شبکه توجه به اعوجاج موجود در پیکهای پراش پرتو ایکس و این موضوع که نوک پیک نشاندهنده مکان واقعی شدت بیشینه نیست، میباشد. روشهای مختلفی برای اصلاح این خطا پیشنهاد شده است. یکی از کارآمدترین این روشها استفاده از مکان نیمه پیک در نصف پیک یا ارتفاعهای بالاتر است [۲۴].

۴-۲- تعیین ارتباط پارامتر شبکه با رابطه Nelson-Riely

برای تعیین ارتباط پارامتر شبکه با رابطه نلسون-رایلی (Nelson-Riely)، با استفاده از رابطه براگ پارامتر شبکه و با استفاده از رابطه نلسون-رایلی، (F(θ) را بدست آورده و سپس با استفاده از جدولی مشابه با جدول ۲، تمام داده را در نمودار (F(θ) بر حسب پارامتر شبکه (a) وارد کرده و خطی که از بیشترین دادهها عبور میکند را رسم کرده نقطهای که محور a را قطع کرد، آن نقطه پارامتر اصلی شبکه است (شکل ۲).

در جدول ۳، نمونههای مختلف تیتانات باریم کدگذاری شدهاند. همانگونه که در این جدول مشاهده می شود، هر نمونیه، در Hfه ای مختلف (۱۴–۱۲/۵) و نیز پراکنده سازهای متفاوت تهیه شدهاند. همانطور که در جدول دیده می شود، محیطهای متفاوت موجب تشکیل جدول دیده می شود، محیطهای مختلف می گردد. در بین ذراتی با اندازه کریستالیت مونه BT6 (۱۴ = Hf و پراکنده ساز BT6 از بقیه کوچکتر و برابر با

۲۸ nm و نمونه BT1 (۳۱ = ۱۳ و پراکنـدهسـاز Dolapix و راکنـدهسـاز CT64 (۳۲ و ۲۵ است.

جدول ۲: نتایج حاصل از رابطه Nelson-Riely و

پارامتر شبکه برای نمونه B14.		
a(Å)	F(θ)	
۴/۰	۶/۲۸	
۴/۰	۴/۰۲	
۴/۰۱	۲/۹	
۴/۰۱	۲/۲۲	
41.1	١/٧٧	
4/•1	۱/• ۱	



شکل۲: نمودار ار تباط پارامتر شبکه با رابطه Nelson-Riely.

جدول ۳: کدگذاری نمونههای مختلف تیتانات باریم در pHها و پراکندهسازهای مختلف و اندازه کریستالیتهای این نمونهها.

نمونه (Id)	рН	پراکندەساز	اندازه دانه (nm)
BT1	۱۳	Dolapix CT64	۵۲
BT2	14	Dolapix CT64	49
BT3	۱۲/۵	Dolapix ET85	47
BT4	۱۳	Dolapix ET85	۳۹
BT5	۱۳/۵	Dolapix ET85	۳۵
BT6	14	Dolapix ET85	۲۸

۲-۵- بررسی مورفولوژی پودرهای سنتز شده

جهت بررسی مورفولوژی پودرهای سنتز شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Streoscan360) استفاده شد.

۳- نتايج و بحث

نتایج آنالیز XRD از تمام نمونههای سنتز شده نشان می دهد هیچ واکنشی در محلول تا دمای ۲° ۱۷۰ به مدت ۱۲ ساعت اتفاق نمی افت.د. شکل ۳ آنالیز XRD انجام گرفته از این نمونه را که در ۲° ۱۷۰ به مدت ۱۲ ساعت تحت شرایط هیدروترمال قرار گرفته را نشان می دهد. تمام پیکها مربوط به مواد اولیه مورد استفاده می باشد و هیچ واکنشی بین مواد اولیه انجام نگرفته است. بنابراین دمای زیر ۲° ۱۷۰، جهت سنتز تیتانات باریم (BaTiO₃) مناسب نمی باشد و در مورد نمونه های بعدی، دماهای بالاتر از نمی باشد و در مورد نمونه های بعدی، دماهای بالاتر از



شکل ۳: XRD نمونهای که به مدت ۱۲ ساعت در دمای C° ۱۷۰ تحت شرایط هیدروترمال قرار گرفت (پیکهای تشکیل شده مربوط به مواد اولیه میباشند).

بر اساس تصویر پراش اشعه ایکس (XRD)، دمای C° ۱۷۰ جهت سنتز تیتانات باریم کافی نمی باشد. لذا، پراش اشعه ایکس برای نمونهها در دماهای مختلف (بالاتر از دمای C° (۱۷۰) انجام گرفت. به عنوان مثال، پراش اشعه ایکس مربوط به یکی از این نمونهها یعنی BT6 که شامل پراکندهساز BT6 (BT6) با ۱۴ = H در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که در جدول ۳ گفته

شد، اندازه کریستالیت مربوط به این نمونه از باقی نمونهها کوچکتر است. اندازه کریستالیتها در نمونه BT1 که حاوی پراکندهساز Dolapix CT64 است بیشتر از بقیه است.

در شــکل ۴، پیــکهـای ویــژه BaTiO₃ در محــدوده (۸۰–۲۰= ۲) قابل مشاهده است. همانطور که در این تصویر مشاهده می شود، شدت پیکها از مقادیر قابل توجهى برخوردارند كه نشاندهنده تشكيل مناسب کریستالها در BaTiO₃ سنتز شده است. بطور کلی دو مكانيزم براى سنتز هيدروترمال وجود دارند. اولى انحلال و رسوب است، که در آن اجزا Ba²⁺ آبدار با اجزا Ti به -(Ti(OH)₆) یا (Ti(OH) تجزیه شده، سپس جوانه تشکیل می شود. جوانهزنی می تواند هم به صورت هموژن از محلول جامد و هم به صورت هتروژن در سطح کریستالی TiO₂ یا وابسته به فازهای آمورف انجام شود. از آنجایی که جوانهزنى هموژن نيازمند شرايط نسبتا فوق اشباع است، وقتی که واکنش دیری بالا است و شامل ژل Ti آبدار انحلال پذیر است احتمال رخ دادن آن بیشتر است. در حالیکه، در جوانهزنی هتروژن به صورت موضعی یک سطح جامد ایجاد شده و با ⁺²Ba واکنش میدهد، که میتواند زمینه را جهت نفوذ در سنتز هیدروترمال مهیا کند.



شکل ۴: XRD نمونه سنتز شده BT6 (FF = 1۴ و پراکندهساز 20% Oolapix ET) در دمای ℃۱۸۰.

لنکا و ریمان (Lencka و Riman) دیاگرامی پایدار برای سیستم Ba-Ti-H₂O بر پایه محاسبات ترمودینامیکی ایجاد کردند. پیشبینی میشود BaTiO₃ در محیط قلیایی در

محدوده pH از ۹ تا ۱۴ تحت شرایط مناسب دمایی، به راحتی تشکیل شود [۲۵،۲۶]. در این خصوص پایه ترمودینامیکی نسبتا خوب برای سیستم هیدروترمال Ba-Ti برقرار شده است. به این وجود، جزییات مکانیزم استحاله به خوبی شناخته نشده است. اندرکنش دینامیکی بین تیتانیا، ^{+B}B و محلول احاطه کننده در طی عملیات هیدروترمال منجر به کریستالیزاسیون فاز تیتانات باریم می شود.

شکل ۵ تغییرات اندازه کریستالیت حاصل از پراش اشعه ایکس را با افزایش PH نشان میدهد. همانطور که در شکل دیده میشود با افزایش PH نمونه، اندازه کریستالیتها کاهش مییابد. بنابراین، سنتز تیتانات باریم در محیطهای قلیاییتر منجر به تشکیل کریستالیتهای کوچکتر میشوند. همچنین، استفاده از پراکندهساز Dolapix ET85 نسبت به Dolapix CT64 کریستالیتهای کوچکتری را تشکیل خواهند داد.





به منظور بررسی مورفولوژی پودرهای تیتانات باریم، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد و هر یک از نمونهها در بزرگنماییهای مختلف بررسی و با یکدیگر مقایسه شدند.

شکل ۶ تصاویر حاصل از SEM نمونههای BT5 و BT6 را نشان میدهد. در این تصاویر مشاهده میشود که کریستالها به شکل کروی هستند که در بعضی نقاط به صورت آگلومره در آمدهاند. پراکندگی ذرات به صورت



یکنواخت میباشد. همانطور که در این تصاویر مشاهده میشود، اندازه ذرات، در حد نانومتری میباشند. آگلومرههای تشکیل شده در این نمونهها، از نوع آگلومره نرم میباشند، بنابراین به راحتی میتوانند از یکدیگر جدا شوند. از جمله کاربردهایی که این ذرات میتوانند داشته باشند، فاز تقویتکننده در نانوکامپوزیتها است. همچنین به دلیل خواص پیزوالکتریکی که تیتانات باریم دارد، میتواند در مواردی که نیاز به یک ماده با خاصیت پیزوالکتریک است نیز استفاده نمود.





(b) شکل ۶: تصاویر حاصل از SEM نموندهای a) BT5 (a و b) BT6 با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ ×.

۴- نتیجهگیری

سنتز نانوذرات BaTiO₃ با استفاده از روش هیدروترمال بر روی نمونههایی با HPهای متفاوت انجام شد. با مقایسه نتایج بدست آمده برای دو پراکندهساز به کار رفته، پراکندهساز دولاپیکس ET85 به دلیل قدرت پراکندهسازی

بالا در مقایسه با CT64، به عنوان پراکندهساز مناسب انتخاب گردید. نتایج حاصل از محاسبه اندازه ذرات پیکهای بدست آمده از پراش اشعه ایکس (XRD) و میانگین اندازه دانه حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که با افزایش pH، به نمونهای با اندازه ذرات و اندازه دانه کمتری دست خواهیم یافت.

سپاسگزاری

وظیفه خود میدانیم از محققین، مسئولین و کارشناسان محترم آزمایشگاههای دانشگاه تربیت مدرس و تمام افرادی که ما را در انجام این تحقیق یاری نمودند تشکر و قدردانی نماییم.

مراجع

- [1] J. Nowotny, M. Rekas, Solid State Ionics, 49, 1991, 135.
- [2] T.W. Odom, J.L. Huang, P. Kim, C.M. Lieber, J. Phys.
- Chem. B, 104, 2000, 2794. [3] M. Bockrath, W. Liang, D. Bozovic, J.H. Hafner, C.M.
- Lieber, M. Tinkham, H. Park, *ScienCT*, **291**, 2001, 283.
 W. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J.H. Hafner, M.
- Tinkham, H. Park, *Nature*, **411**, 2001, 665.
- [5] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Sher, A. Kadavanich, A.P. Alivisatos, *Nature*, **404**, 2000, 59.
- [6] A.M. Morales, C.M. Lieber, ScienCT, 279, 1998, 208.
- [7] L. Manna, E.C. Sher, A.P. Alivisatos, J. Am. Chem. Soc., **122**, 2000, 12700.
- [8] J.D. Holmes, K.P. Johnston, R.C. Doty, B.A. Korgel, *ScienCT*, **287**, 2000, 1471.
- [9] M.S. Gudiksen, C.M. Lieber, J. Am. Chem. Soc., 122, 2000, 8801.
- [10] S.J. Park, S. Kim, S. Lee, Z.G. Khim, K. Char, T.J. Hyeon, J. Am. Chem. Soc., 122, 2000, 8581.
- [11] V.F. Puntes, K.M. Krishnan, A.P. Alivisatos, *ScienCT*, **291**, 2001, 2115.
- [12] T. Albrecht, J. Schotter, G.A. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C.T. Black, M.T. Tuominen, T.P. Russell, *ScienCT*, **290**, 2000, 2126.
- [13] M.H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. Yang, *Adv. Mater.*, **13**, 2001, 113.
- [14] Y. Lei, L.D. Zhang, J.C. Fan, Chem. Phys. Lett., 338, 2001, 231.
- [15] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *ScienCT*, **292**, 2001, 1897.
- [16] Y. Cui, C.M. Lieber, *ScienCT*, **291**, 2001, 851.
- [۱۷] الهام خطیبی، پریسا اکبرشاهی، پرستو خوش اخلاق، حسین ...
- سرپولکی، "سنتز نانو پودرهای سرامیکی به روش هیدروترمال"، فصلنامه

سرامیک ایران، ۳، ۱۳۸۴، ۳۱.

[۱۸] لقمان استرکی، "فرآیند هیدروترمال برای تولید مواد گذشته، حال و آینده"، ۱۳۸۴، ۱۳۸۷، ۵۴۰.

- [19] Y. Wang, G. Xu, L. Yang, Z. Ren, X. Wei, W. Weng, P. Du, G. Shen, G. Han, *Ceram. Int.*, **63**, 2008, 239.
- [۲۰] دیوید گاسکل، "مقدمه ای بر ترمودینامیک مواد"، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، ۱۳۷۷، ص ۴۹ –۲۵.

[۲۳] حسین آشوری، "*بلور شناسی*"، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، ۱۳۷۹، ص ۲۸–۲۶.

- [24] N. Tigau, V. Ciupina, J. Cryst. Growth, **269**, 2004, 392.
- [25] M.M. Lencka, R.E. Riman, Chem. Mater., 5, 1993, 61.
- [26] M.M. Lencka, Ferroelectrics, 151, 1994, 159.

[۲۱] فرهاد گلستانی فرد، محمدعلی بهرمور، اسماعیل صلاحی، "*روشـهای*

شناسایی و آنالیز مواد"، انتشارات دانشگاه علم و صنعت، ۱۳۸۶، ص ۹۵-۸۷.

[22] B.D. Cullity, "*Elements of X-ray diffraction*", Second Edition, Edited by Morries Cohen, Addison-Wesley, publishing, San Diego, 1977.