

## بهبود خلوص نانوپودرهای هیدروکسی آپاتیت سنتز شده با استفاده از فرآیند سل-ژل

بهزاد چهکندی<sup>۱\*</sup> و محمد چهکندی<sup>۲</sup>

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه شیمی، شاهرود، ایران  
۲- دانشگاه تربیت معلم سبزوار، دانشکده علوم، گروه شیمی، سبزوار، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۹/۱۱/۱۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۰۱/۱۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۰۳/۲۵

### چکیده

در این تحقیق، نانوپودرهای هیدروکسی آپاتیت به وسیله فرآیند سل-ژل از پیش ماده نیترات کلسیم چهار آبه و سه پیش ماده فسفری، اسید فسفریک، پنتا اکسید فسفر و تری اتیل فسفات سنتز شد. نمونه‌های کلسینه شده به وسیله طیف سنجی‌های XRD، FTIR، DTA و آنالیز عنصری SEM شناسایی شد. تاثیر پارامترهای فرآیند سل-ژل بر خلوص فازی مورد ارزیابی قرار گرفت و از داده‌های به دست آمده از الگوهای پراش XRD و به کمک معادله شرر اندازه ذرات آنها محاسبه گردید. اندازه ذرات مشاهده شده از تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نتیجه‌های به دست آمده از معادله شرر را تایید می‌کند. بر اساس طیف‌های DTA، نمونه سنتز شده از پیش ماده تری اتیل فسفات در دمای ۴۰۰ °C که کمترین دمای بلورینگی در مقایسه با سایر نمونه‌ها است، بلورینه شده است. به طور کلی فاکتورهای مهمی مانند دمای سل و مدت زمان ماندن بیشتر و دمای کلسینه شدن در خلوص فرآورده تاثیرگذار است. دمای سل بالاتر و مدت زمان ماندن بیشتر، خلوص فرآورده را افزایش داده است. دمای کلسینه کردن بالای ۶۰۰ °C باعث تبدیل ناخالصی‌های کلسیم فسفات به هیدروکسی آپاتیت شد. طبق انتظار میانگین اندازه ذرات با افزایش دمای کلسینه کردن افزایش پیدا کرد. با افزایش این دما از ۶۰۰ °C به ۷۰۰ °C میانگین اندازه ذرات از ۵۰ به ۹۸ نانومتر رشد پیدا کرد و بنابراین دمای نهایی به عنوان دمای مناسب بلورینگی بالا جهت تهیه نانوپودرهای هیدروکسی آپاتیت نسبت داده می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نانوپودر، هیدروکسی آپاتیت، سل-ژل، رابطه شرر، TEM، خلوص فازی.

### ۱- مقدمه

عنوان یکی از مهمترین مواد جانسین شونده این بافت‌ها طی چند دهه اخیر مورد توجه بوده است. این ترکیب بعد از کاشت توانایی ایجاد اتصال شیمیایی با بافت سخت اطراف را داشته و موجب ترمیم آن می‌شود. HA که ذاتا

هیدروکسی آپاتیت  $(Ca_5(PO_4)_3OH, HA)$  سنتزی بدلیل شباهت ساختاری و شیمیایی با بافت‌های سخت بدن، به

\* عهده‌دار مکاتبات: بهزاد چهکندی

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

تلفن: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۲۸۳، دورنگار: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: bchahkandi@gmail.com

مدت زمان پیرسازی) هر روش متفاوت است. طبق نتایج کار محققین [۸،۱۱] دمای مورد نیاز برای تهیه هیدروکسی آپاتیت بستگی به فعالیت شیمیایی پیش مواد دارد. لیوج [۱۲] در مورد سنتز فسفات‌ها به روش سل-ژل تحقیق کرد و دریافت که استرهای الکیل فسفات‌ها (مانند تری اتیل فسفات) یا اسید فسفریک پیش مواد چندان مناسبی از نظر سرعت هیدرولیز نیستند. البته بایستی به این نکته توجه داشت که برای هر پیش ماده‌ای یک محدوده دمایی و یا زمان پیرسازی (aging)، و حتی دمای کلسینه شدن وجود دارد که با تغییر هر یک به تنهایی یا همراه با هم محصول هیدروکسی آپاتیت بدست خواهد آمد، اما ممکن است جنبه‌های دیگر ساختاری آن مانند کریستالیت و اندازه ذرات تغییر کند. مثلاً دمای سل می‌تواند بین ۲۵ تا ۹۰ °C متغیر باشد که طبق مرجع [۱۳] دما در محدوده ۳۷-۲۵ °C، آپاتیت با اندازه کریستال در حدود استخوان آدم بالغ (۵۰-۲۵ nm) و در دمای ۹۰ °C در اندازه آپاتیت مینا انسان بالغ (۱۳۰ nm) ایجاد می‌کند.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- سنتز به روش سل-ژل

محلول نیترات کلسیم چهار آبه (Merck) با غلظت ۳ M تهیه شد. برای نمونه‌های I-III به ترتیب از فسفر پنتا اکسید (BDH)، اسید فسفریک (Merck) و تری اتیل فسفات (Fluka) با نسبت مولی  $Ca/P = 1/67$  برای تهیه محلول فسفر استفاده شد. آنگاه سل فسفر قطره قطره به محلول کلسیم اضافه شد. سایر مشخصات روش سنتزی در جدول ۱ آمده است.

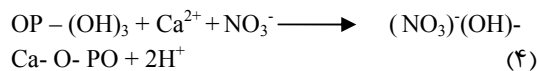
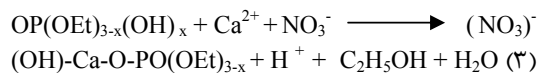
جدول ۱: شرایط سنتزی، نسبت مولی Ca/P مشاهده شده و اندازه ذرات محاسبه شده برای نمونه‌های I، II و III.

نمونه	دمای سل (°C)	مدت زمان ماندن	دمای کلسینه کردن (°C)	نسبت مولی Ca/P	اندازه ذره (nm)
I	۵۰	۲ h	۶۰۰	۱/۸۶	۵۴
II	۴۰	۴ روز	۶۰۰	۱/۷۵	۶۰
III	۸۰	۵ روز	۷۰۰	۱/۷۰	۹۸

شباهت شیمیایی زیادی با بافت‌های سخت دارد را می‌توان با شباهت مورفولوژیکی به این بافت‌ها نیز تهیه کرد. لذا HA به طور گسترده‌ای جهت ترمیم یا درمان بافت‌های سخت استفاده شده است. گزارش‌های قبلی در مورد روش‌های سنتز HA شامل واکنش حالت جامد [۱]، هم رسوبی [۲]، هیدروترمال [۳] و سل-ژل [۴-۸] می‌باشد. مواد سرامیکی سنتز شده به روش سل-ژل برتری زیادی بر روش‌های دیگر دارد از جمله خلوص بالای محصول، یکنواختی ترکیب و دمای پایین مورد نیاز فرآیند است. دیگر اینکه هیدروکسی آپاتیت سنتز شده به این روش، بدلیل کریستالیت پایین خاصیت زیستی بسیار بهتری را نسبت به نمونه‌های سنتز شده به سایر روش‌ها نشان می‌دهد. علاوه بر این، فرآیند سل-ژل باعث تهیه HA میکرو و نانو ساختار می‌گردد که بهتر توسط بافت میزبان جذب می‌شود. ساریج و کاهانا، اهمیت ویژگی‌های نانوکریستال‌های هیدروکسی آپاتیت سنتزی را فهرست کرده‌اند [۹]. به هر حال، گزارش‌ها تا امروزه در مورد HA سنتز شده به روش سل-ژل نشان می‌دهد که سنتز HA همیشه همراه با فاز ثانویه CaO می‌باشد [۷-۵]. از آنجایی که CaO برای خاصیت زیستی HA مضر است سعی در کاهش یا حتی حذف این ناخالصی می‌شود. با کنترل دقیق مراحل متفاوت فرآیند سل-ژل می‌توان این ناخالصی را به حداقل رساند، ولی برای حذف آن بایستی پودر سنتز شده را توسط محلول رقیق اسیدها مانند HCl شستشو داد [۵]. در این کار، نانوپودرهای هیدروکسی آپاتیت به روش سل-ژل و با پیش مواد مختلف سنتز شد و تاثیر هر یک از این دو عامل و همچنین مراحل متفاوت فرآیند سل-ژل در خلوص محصول نهایی مدنظر قرار گرفت. چندین تکنیک برای تعیین اندازه نانوکریستال‌ها مانند پراش اشعه X (XRD)، تفرق رامان و میکروسکوپ الکترونی عبوری با بزرگنمایی بالا در دسترس است [۱۰].

تعیین اندازه ذره می‌تواند با مشاهده مستقیم ذره در محدوده نانومتر مخصوصاً توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری یا با اندازه‌گیری طول چسبیدگی ذرات توسط XRD در مواردی که اندازه ذره مرتبط با پهنای پیک پراشی است، انجام گیرد. بدلیل تفاوت سرعت هیدرولیز پیش مواد مختلف فسفر، شرایط بهینه سنتز (دمای سل و

مدت ۴۸ ساعت را نشان می دهد. این نشانگر آزاد شدن  $H^+$  در طی انجام واکنش تراکم بین کلسیم و پیش ماده هیدرولیز شده فسفر بر طبق مدل بار جزئی می باشد [۱۵]. در ادامه گروه های  $P-(OH)$  حاصل از هیدرولیز با پیش ماده کلسیم واکنش داده تا ساختار آپاتیتی را تشکیل دهند (واکنش های ۳ و ۴):



محصولات هیدرولیز پیش ماده فسفر با یون های کلسیم یک کمپلکس محلول ایجاد می کنند. از لحاظ ظاهری، محلول های مخلوط شده، بدون ماندن، محلول هایی شفاف و بی رنگ اند اما محلول های پیر شده (aged)، شفاف و زرد کم رنگ است، که نشانگر یک محلول همگن حاوی کمپلکس حل شده مربوطه می باشد. آنالیز حرارتی جرمی (TGA) انجام شده توسط Chai و Bin-Nissan [۱۶] نشان می دهد که فسفر موجود در سل، تمایل زیادی برای تبخیر شدن و خروج از محلول طی عملیات حرارتی در کوره دارد. حضور پیک های مربوطه  $CaO$  در الگوی XRD (شکل ۱) و انحراف مثبت نسبت مولی  $Ca/P$  نسبت به مقدار استوکیومتری، دلیل انجام این واکنش می باشد (جدول ۱). نسبت شدت پیک  $HA/CaO$  نشانگر تأثیر پارامترهای فرآیند سل-ژل شامل دمای سل، مدت زمان پیرسازی و دمای عملیات حرارتی در تکمیل واکنش های ۱ الی ۲ می باشد. روند نزدیک شدن مقدار  $Ca/P$  به مقدار استوکیومتری ۱/۶۷ از نمونه I تا III (شکل ۱a-c) تایید کننده واکنش کامل تر بین پیش ماده کلسیم و فسفر در اثر اعمال دمای بالاتر سل، مدت زمان پیرسازی بیشتر و همینطور دمای کلسینه کردن مناسب بلورینگی هیدروکسی آپاتیت می باشد. بنابراین افزایش دمای محلول سل کلسیم و فسفر ضمن هم زدن شدید باعث تسریع واکنش هیدرولیز پیش ماده فسفر و هدایت فرآیند واکنش (۱) به سمت راست و تشکیل ماده حد واسط آمرف  $Ca-P$  می شود. بنابراین می توان بیان کرد که احتمالاً پیش ماده

نمونه های خشک شده در آون، توسط دستگاه DTA (NETZSCH, Germany) در گستره دمایی  $30-1000^\circ C$  حرارت داده شد. همینطور نمونه های کلسینه شده توسط دستگاه XRD (Philips, Netherland) در گستره زاویه ای  $2\theta = 0-60^\circ$  و FTIR در گستره  $4000-500\text{ cm}^{-1}$  و آنالیز عنصری SEM (S360, Oxford, England) مجهز به آنالیزور اشعه EDX شناسایی و مورد بررسی قرار گرفت.

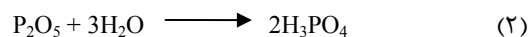
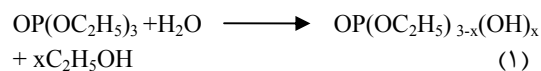
## ۲-۲- تعیین اندازه ذرات

اندازه ذره پودرهای HA سنتز شده به کمک معادله شرر ( $D=K\lambda/W\cos\theta$ ) و توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری تعیین گردید [۱۴]. میکروسکوپ الکترونی انتقالی (Leo 912 AB-Germany) مجهز شده به یک تفنگ ترمونیک، با قدرت  $120\text{ kV}$  اعمال شد. نمونه ها برای تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری بصورت زیر آماده سازی شد: پودر HA توسط امواج ماوراء صوت به مدت ۲ ساعت در اتانول مطلق پراکنده شد و سپس بر شبکه های مسی پوشیده شده با کربن نشانده شد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- تأثیر پارامترهای فرآیند سل-ژل بر خلوص فازی نمونه های کلسینه شده

الکوکسیدهای فسفر و اسید فسفریک بارها به عنوان پیش مواد فسفر برای سنتز HA به روش سل-ژل در سال های اخیر استفاده شده اند. فعالیت هیدرولیز تری اتیل فسفات نسبتاً ضعیف است و دما و مدت زمان هیدرولیز بالاتر (چندین روز) برای تشکیل فاز HA مورد نیاز است [۵].



افزایش دمای سل و زمان ماندن، واکنش های ۱ الی ۴ را تسریع می کند.

اندازه گیری مداوم pH محلول نمونه ها در طول پیرسازی، کاهش pH از ۶ در آغاز تا کمتر از ۴/۵ بعد از ماندن به

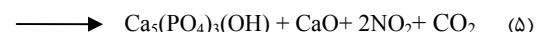
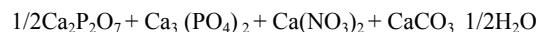
با افزایش دمای کلسینه کردن، یک بهبود تدریجی در بلورینگی (بر حسب مقدار شدت پیک) فاز آپاتیت مشاهده گردید، ضمن اینکه فازهای ناخالصی کلسیم فسفات در  $700^{\circ}\text{C}$  ناپدید شدند (شکل ۱c). حضور  $\text{CaO}$  نشانگر عدم واکنش کامل بین پیش مواد کلسیم و فسفر است و لذا نیترات کلسیم باقی مانده در اثر حرارت در کوره به اکسید کلسیم تجزیه می شود. اما پیش ماده فسفر واکنش نداده، در اثر حرارت به صورت  $\text{CO}_2$ ،  $\text{P}_2\text{O}_5$  و آب از نمونه خارج می شود.

این فرآیند باعث تجاوز نسبت مولی  $\text{Ca/P}$  از مقدار استوکیومتری آن در هیدروکسی آپاتیت، یعنی  $1/67$  می شود. لذا هر چه واکنش بین پیش ماده کلسیم و فسفر کامل تر باشد، این مقدار به  $1/67$  نزدیکتر می شود. ناخالصی های کلسیم فسفات می تواند بدلیل محیط اسیدی سل نمونه که در اثر هیدرولیز پیش مواد فسفر ایجاد می شود [۱۸] تشکیل شوند.

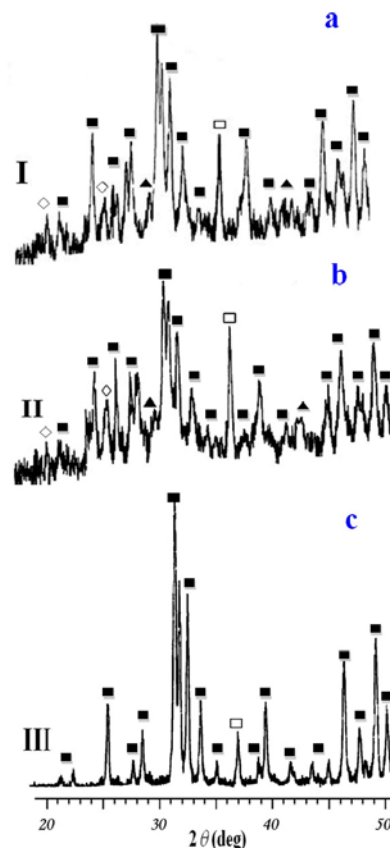
### ۲-۳- نتایج FT-IR و DTA

طبق شکل ۲ پیک های ارتعاشی  $\text{PO}_4$  به ترتیب در  $571$ ،  $601$ ،  $962$ ،  $1046$  و  $1087\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می گردد و پیک نوسانی  $\text{O-H}$  در  $3300\text{ cm}^{-1}$  پیک تیز کششی  $\text{O-H}$  بدون پیوند هیدروژنی در  $3572\text{ cm}^{-1}$  و پیک پهن کششی  $\text{O-H}$  با پیوند هیدروژنی در گستره  $3700-3000\text{ cm}^{-1}$  دیده می شود. حضور کرنات توسط پیک های کششی در  $871$  و  $1460\text{ cm}^{-1}$  تأیید می شود.

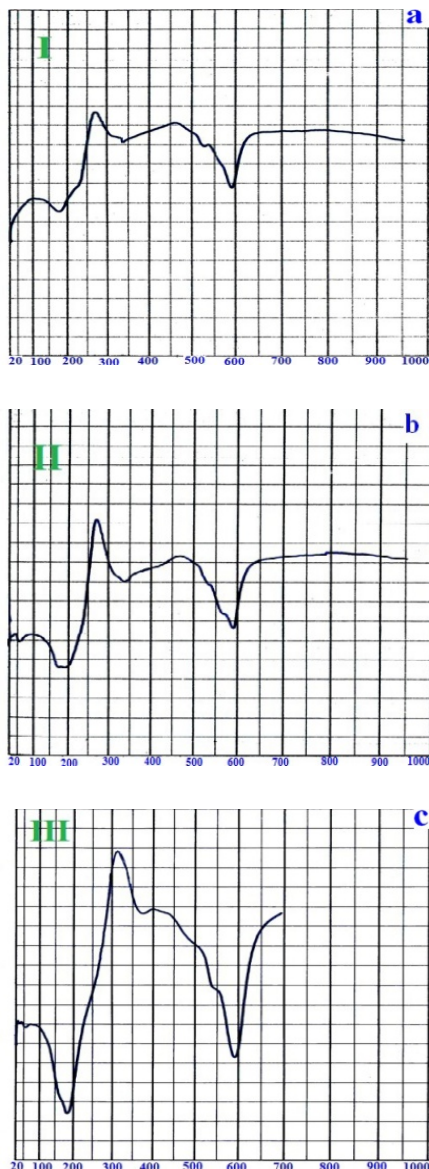
شدت تمام پیک ها به خصوص  $\text{PO}_4$  برای نمونه III (شکل ۲c) و II (شکل ۲b) قویتر از نمونه I (شکل ۲a) است که این بدلیل تشکیل کامل تر فاز آپاتیت است. در طیف های آنالیز حرارتی DTA بعد از دمای  $700^{\circ}\text{C}$  منحنی رسم شده به سمت پایین حرکت می کند که بیانگر تجزیه فاز کرنات هیدروکسی آپاتیت است. در الگوهای DTA پیک قوی و پهن گرماگیر حدود  $150-200^{\circ}\text{C}$  مربوط به حذف آب و حلال و حذف آب تبلور از نیترات کلسیم چهار آبه است.



کلسیم که در واکنش تراکم مربوطه با پیش مواد فسفر هیدرولیز شده (واکنش ۲) شرکت می کند باعث تشکیل نمک های الکوکسی - نیترات می شود. در نتیجه واکنش تراکمی باعث ایجاد ژل می شود. چون تمام نیترات کلسیم به کمپلکس الکوکسی - نیترات تبدیل نمی شود، برای ژل ها با مدت زمان پیرسازی ناکافی، حضور فاز  $\text{CaO}$  ناشی از انجام ناکامل واکنش ۲ است که نیترات اضافی را در ژل آزاد می کند. مدت زمان پیرسازی اندک مثلا ۱۶-۲ ساعت [۱۷]، برای هیدرولیز کامل و تشکیل زنجیره های پیوندی  $\text{P-O-Ca}$  مفید نمی باشد. بنابراین برای نمونه III، با افزایش زمان ماندن ضمن افزایش دمای سل، مقدار ناخالصی  $\text{CaO}$  کاهش یافت (شکل ۱c و جدول ۱) اما برای نمونه های I و II (شکل ۱a,b) نسبت ناخالصی های اکسید کلسیم و ترکیبات کلسیم فسفات به فاز آپاتیت بالاتر است.



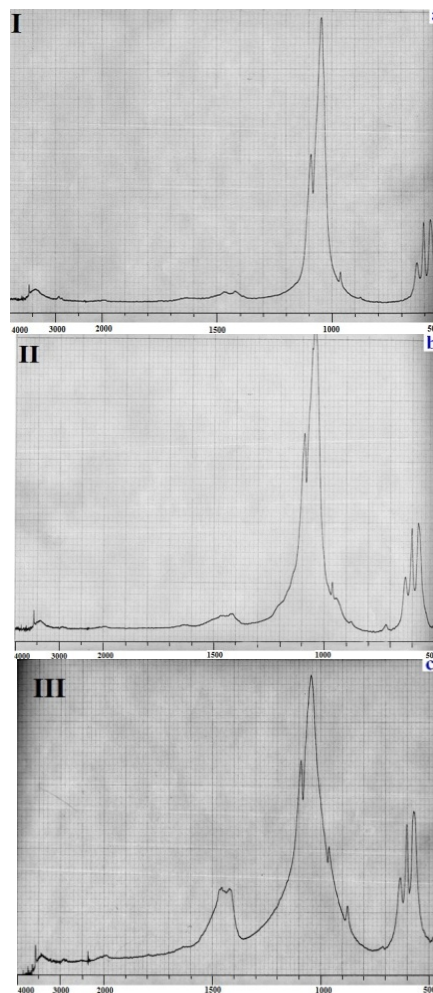
شکل ۱: الگوهای پراش اشعه X (a,b) نمونه های I، II کلسینه شده در  $700^{\circ}\text{C}$  و ۶۰۰ (c) نمونه III در  $700^{\circ}\text{C}$  علائم نشان داده شده: (■) HA; (□)  $\text{CaO}$ ; (▲)  $\beta\text{-TCP}$ ; (◇)  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .



شکل ۳: طیف‌های DTA نمونه‌های (a) I، (b) II و (c) III.

### ۳-۳- بررسی نتایج شرر و تصاویر TEM

بر طبق انتظار با افزایش دمای کلسینه کردن، اندازه ذرات رشد می‌کند. نتایج محاسبات از معادله شرر و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (شکل ۴) این را تایید می‌کند. این تصاویر چسبیدگی شدید ذرات به یکدیگر را نشان می‌دهد که در روش سل-ژل اجتناب ناپذیر است. برای نمونه حرارت دیده در  $600^{\circ}\text{C}$  محدوده اندازه ذرات در گستره  $40-65$  نانومتر با متوسط اندازه  $60$  نانومتر



شکل ۴: طیف‌های FTIR نمونه‌های (a) I، (b) II و (c) III.

پیک قوی گرمازا حدود  $350-250^{\circ}\text{C}$  مربوط به تجزیه نیترات و خروج پیش ماده فسفر واکنش نداده است. پیک نسبتاً ضعیف گرمازا حدود  $330$  تا  $460^{\circ}\text{C}$  برای نمونه‌های مختلف مربوط به کریستالی شدن فاز آمرف کلسیم فسفات به فاز آپاتیت است. این پیک برای نمونه‌های I و II (شکل ۳a,b) حدود  $460^{\circ}\text{C}$  و برای نمونه III (شکل ۳c) حدود  $400^{\circ}\text{C}$  ظاهر شده است. پیک قوی گرماگیر حدود  $650-600^{\circ}\text{C}$  مربوط به انجام واکنش (۵) است (شکل ۳). لذا با توجه به عملیات حرارتی (واکنش ۵) و طبق شکل ۱ تنها نمونه III در بین نمونه‌ها حضور ناخالصی کلسیم فسفات را نشان نمی‌دهد. زیرا دمای عملیات حرارتی بالاتر باعث تبدیل ناخالصی‌های کلسیم فسفات به فاز آپاتیت شده است.

این نتایج در توافق خوبی با آنالیز XRD قرار دارد. پهنای پیک پراشی در الگوی XRD مربوط به توزیع اندازه کریستال و خود عامل دستگامی است [۱۹]. اگر فرض کرد که کریستال‌های HA سنتزی بدون کشش و نقص بلوری باشد؛ پهنای پیک پراشی تنها بدلیل محدوده اندازه کریستال (D) است که می‌توان توسط معادله شرر آنرا محاسبه کرد [۲۰]. K ثابتی است که به مورفولوژی ذرات بستگی دارد و از ۰/۸۹ تا ۱/۳۹ رادیان متغیر است.

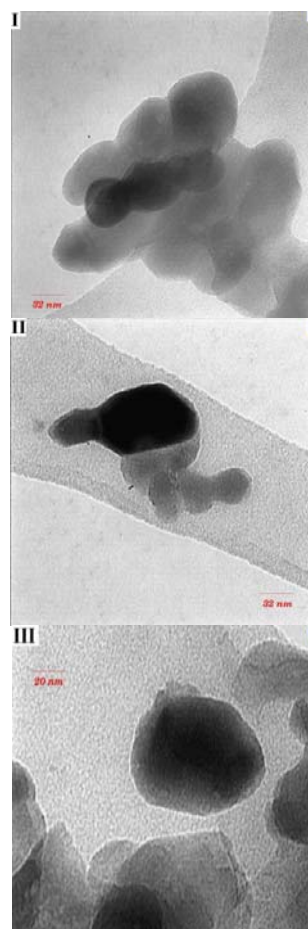
در این تحقیق، مقدار ثابت ۰/۹ به کار برده شد که به متوسط حجم اندازه ظاهری ذره D که غیر وابسته به مورفولوژی ذرات است مربوط می‌باشد [۱۹].  $\lambda$  طول موج تابش  $\text{CuK}\alpha$  (بر حسب نانومتر)، پهنای کل پیک در نیمه راه ماکزیمم و  $\theta$  زاویه پراش (بر حسب درجه) می‌باشد.

(شکل ۴a,b) و برای نمونه حرارت دیده در  $700^\circ\text{C}$  در گستره ۷۰-۱۲۰ نانومتر با معدل ۹۸ نانومتر (شکل ۴c) تغییر می‌کند (جدول ۱). این نتایج در توافق خوبی با آنالیز XRD قرار دارد. پهنای پیک پراشی در الگوی XRD مربوط به توزیع اندازه کریستال و خود عامل دستگامی است [۱۹]. اگر فرض کرد که کریستال‌های HA سنتزی بدون کشش و نقص بلوری باشد؛ پهنای پیک پراشی تنها بدلیل محدوده اندازه کریستال (D) است که می‌توان توسط معادله شرر آنرا محاسبه کرد [۲۰، ۲۱]. در این تحقیق، مقدار ثابت ۰/۹ به کار برده شد که به متوسط حجم اندازه ظاهری ذره (D) که غیر وابسته به مورفولوژی ذرات است مربوط می‌باشد [۱۹].  $\lambda$  طول موج تابش  $\text{CuK}\alpha$  (بر حسب نانومتر)، پهنای کل پیک در نصف ارتفاع و  $\theta$  زاویه پراش (بر حسب درجه) می‌باشد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در سنتز هیدروکسی آپاتیت به روش سل-ژل، افزایش دمای سل و مدت زمان ماندن باعث کاهش ناخالصی اکسید کلسیم می‌شود. اندازه‌گیری نسبت مولی Ca/P توسط آنالیز عنصری SEM مجهز به آنالیزور اشعه (EDX)، تخلیص بهتر را برای نمونه III نشان می‌دهد. همچنین افزایش دمای عملیات حرارتی طبق نتایج طیف DTA به بالاتر از  $650^\circ\text{C}$  باعث کاهش چشمگیر ناخالصی‌های کلسیم فسفات می‌گردد. ضمن اینکه پیش‌ماده آلکوکسیدی در مقایسه با سایر پیش‌ماده در سنتز محصول به روش سل-ژل پیشنهاد می‌شود. در این کار تحقیقاتی دو روش XRD (معادله شرر) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای سنجش اندازه ذرات به کار برده شد که نتایج این دو روش توافق خوبی با یکدیگر در سنتز نانوذرات را نشان می‌دهند.

به هر حال، با افزایش دمای کوره از  $600^\circ\text{C}$  تا  $700^\circ\text{C}$ ، متوسط اندازه بلور به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. تقریباً دو برابر شدن متوسط اندازه بلور در  $700^\circ\text{C}$  در مقایسه با مقدار آن در  $600^\circ\text{C}$  یعنی از ۶۰ به ۱۰۰ نانومتر این دما را به عنوان دمای مناسب بلورینگی معرفی می‌کند.



شکل ۴: تصاویر TEM (a) I، کلسینه شده در  $600^\circ\text{C}$  (b) II، کلسینه شده در  $600^\circ\text{C}$  و (c) III، کلسینه شده در  $700^\circ\text{C}$ .

[12] J. Livage, P. Barboax, M.T. Vandenborre, C. Sichmutz, F. Taulelle, *J. Non-Cryst. Solids*, **147/148**, 1992, 18.

[13] M. Vallet-Regi, J.M. Gonzalez-Calbet., *Progress in Solid State Chemistry*, **32**, 2004, 1.

[14] A. Weibel, R. Bouchet, F. Boulch, P. Knauth, *Chem. Mater.*, **17**, 2005, 2378.

[15] C.J. Brinker, G.W. Scherer, "*Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*", Academic Press, Boston, San Diego, 1990.

[16] C.S. Chai, B. Bin-Nissan, *J. Mat. Sci. Med.*, **10**, 1999, 465.

[17] H. Eshtiagh-Hosseini, M.R. Housaindokht, M. Chahkandi, *Mater. Chem. Phys.*, **106**, 2007, 310.

[18] D.M. Liu, T. Troczynski, W.J. Tseng, *Biomaterials*, **23**, 2002, 1227.

[19] H.P. Klug, L.E. Alexander, "*X-Ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials*", John Wiley and Son, 1974, 450.

[20] B. Mavis, A.C. Tas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2000, 989.

[21] T.C.M. Mak, G.D. Zhou, "Crystallography in modern chemistry", Oxford University Press, New York, 1999, 1323.

## مراجع

[1] R. Ramachandra Rao, H.N. Roopa, T.S. Kannan, *J. Mater. Med.*, **8**, 1997, 511.

[2] S.H. Rhee, J. Tanaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1998, 3029.

[3] H.S. Liu, T.S. Chin, L.S. Lai, S.Y. Chiu, K.H. Chung, C.S. Chang, M.T. Lui, *Ceram. Int.*, **23**, 1997, 19.

[4] P. Layrolle, A. Ito, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1998, 1421.

[5] A. Jillavenkatesa, R.A. Condrate, *J. Mater. Sci.*, **33**, 1998, 4111.

[6] C.M. Lopatin, V. Pizziconi, T.L. Alford, T. Laursen. *Thin Solid films*, **326**, 1998, 227.

[7] H.K. Varma, S.N. Kalkura, R. Sivakumar. *Ceram. Int.*, **24**, 1998, 467.

[8] G. Bezzi, G. Celloti, E. Landi, T.M.G. La Torrette, I. Sopyan, A. Tampieri, *Mater. Chem. Phys.*, **78**, 2003, 816.

[9] S. Sarig, F. Kahana, *J. Crystal Growth*, **237**, 2002, 55.

[10] M. Allais, M. Gandais, *J. Appl. Crystallogr.*, **23**, 1990, 418.

[11] P. Layrolle, A. Lebugle, *Chem. Mater.*, **6**, 1994, 1996.