





دانشکده علوم پایه

گروه فیزیک



پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک گرایش حالت جامد

ساخت نانو بلورک های BaTiO_3 به روش فعال سازی مکانیکی و بررسی خواص ساختاری و فروالکتریکی آنها

نگارش

مهديه زابلی

اساتید راهنما

دکتر محمود رضایی رکن آبادی

دکتر محمد بهدانی

شهریور ۱۳۹۰

خدای من!

بی تو در مانده ام، بی نسیم تو را کدم، بی تو بیچ ندارم، بی توان دستهای تو عاجزم،
بی کند عصمت مرا کدام نجات است از چاه ظلمت دنیا؟
و بی بلوغ حکمت مرا کدام صراط است به خود عالی اعلی؟

ای!

خانه بی تاب دلم را دور از سیل قندها بنا ساز و با ممتاب یاریت از شر ظلمت دشمنانم رها ساز
ای رافع دلم و هدیه سوی تو راجع! ای هجوم بلا را قلعه احسان تو مانع!
و ای رگبار تیر معاصی را احترام کرام تو رادع!
بر من به رأفت که همیشه چنین باش، ای اوج رحمت دیگران حنیض لطف تو!
ای مهر کسرتترین مهربانان!

تقديم به

طاووس اہل بہشت.....

صاحب عصر و زمان

حضرت بقیۃ اللہ الاعظم (عج)

روحی لہراب مقدمہ الفداء

شکر و قدردانی

سپاس خدای مهربان را که توفیق تحصیل در جوار ششمین کوهرامامت، حضرت علی ابن موسی الرضا (ع) را به من ارزانی فرمود.

از پدر و مادر مهربانم، آسمانی ترین فرشته های زندگی ام و همسرم، آیت مهر و اسوه صبر که بدون حمایت ایشان بیسودن این مسیر ممکن نبود شکر و قدردانی می کنم.

شکر صمیمانه ام نثار استاد که افتخردم آقای دکتر محمود رضایی رکن آبادی، به پاس صبر، حسن خلق و تمامی راهبانی های خالصانه علمی و اخلاقی ایشان که همواره مریاری نمود.

از استاد ارجمندم آقای دکتر محمد بهدانی که سعادت آموختن کلامی از علوم ایشان را داشتم، شکر می نمایم.

از اساتید محترم آقای دکتر تجر و آقای دکتر کپانی که زحمت مطالعه و داوری این رساله را بر عهده داشتند کمال شکر و قدردانی را دارم.

ببخشید از آقای آقایان و دوست خوبم، خانم شگوفه طباطبایی یزدی که کمک های موثری در انجام این رساله داشتند، سپاسگزارم.

چکیده

در این پژوهش، خواص ساختاری و فروالکتریکی نانوبلورک‌های فروالکتریک باریم تیتانات (BaTiO_3) بررسی شد. این فروالکتریک به روش فعال‌سازی مکانیکی، در دستگاه آسیای لرزشی نوسانی SPEX8000 ساخته شد. مواد اولیه مورد استفاده BaO و TiO_2 بود که با نسبت گلوله به پودر ۱:۱۰، در ظرف آسیا همراه گلوله‌های فولادی به قطر ۱۱mm، آسیا شدند. بررسی‌های ساختاری نشان داد که ساختار پرووسکایت این ترکیب بعد از ۱۲ ساعت آسیا کاری، در دمای اتاق و بدون گرمادهی، تشکیل می‌شود.

برای تعیین دمای کوری نمونه‌ها از نمودار تغییرات ثابت دی‌الکتریک بر حسب دما و همچنین حلقه‌ی پسماند نمونه‌ها استفاده شد. نتایج نشان داد بین مدت زمان آسیاکاری (اندازه ذرات) و دمای کوری نمونه‌ها رابطه معناداری وجود دارد، به طوری که با افزایش زمان آسیاکاری و کاهش اندازه ذرات، دمای کوری نمونه‌ها کاهش می‌یابد. به علاوه با افزایش دما تا دمای کوری، پهنای حلقه‌ی پسماند نمونه‌ها کاهش یافته و در دمای کوری تبدیل به خط راست می‌شود.

لغات کلیدی: فروالکتریک، فعال‌سازی مکانیکی، دمای کوری، حلقه پسماند.

فهرست مطالب

فصل اول: تاریخچه کشف و توسعه فروالکتريک ها

- ۱-۱ مقدمه..... ۳
- ۲-۱ دوره نمک راشل..... ۴
- ۳-۱ دوره KDP..... ۶
- ۴-۱ دوره پرووسکایت..... ۷
- ۵-۱ تکامل ترانسفورماتورهای پیزوالکتريک سراميکی..... ۹
- ۶-۱ تکامل سرب زیرکانات..... ۱۰
- ۷-۱ مرجع ها..... ۱۱

فصل دوم: فروالکتريک ها

- ۱-۲ تعاریف اولیه..... ۱۴
- ۱-۱-۲ قطبش در دی الکتريک..... ۱۴
- ۲-۱-۲ ثابت دی الکتريک..... ۱۴

- ۳-۱-۲ استقامت دی الکتریک.....۱۴
- ۴-۱-۲ اتلاف توان دی الکتریک.....۱۵
- ۲-۲ فروالکتریک ها.....۱۶
- ۱-۲-۲ تعریف فروالکتریسیته، پیزوالکتریسیته و پیروالکتریسیته.....۱۶
- ۲-۲-۲ انواع مواد فروالکتریک.....۱۷
- ۱-۲-۲-۲ هشت وجهی اشتراکی اکسیژن.....۱۷
- ۲-۲-۲-۲ ترکیبات رادیکال پیوندی هیدروژن.....۲۱
- ۳-۲-۲-۲ پلیمرهای آلی.....۲۱
- ۴-۲-۲-۲ کامپوزیت های پلیمری سرامیکی.....۲۲
- ۳-۲-۲ حوزه های فروالکتریک.....۲۲
- ۴-۲-۲ فروالکتریسیته و عناصر تقارنی.....۲۳
- ۵-۲-۲ رده بندی فروالکتریک ها.....۲۵
- ۳-۲ کاربرد سرامیک های فروالکتریک.....۲۶
- ۱-۳-۲ خازن ها.....۲۶
- ۲-۳-۲ لایه نازک فروالکتریک.....۲۷
- ۱-۲-۳-۲ حافظه فروالکتریک.....۲۷
- ۲-۲-۳-۲ کاربرد های الکتروپتیکی.....۲۸
- ۳-۲-۳-۲ دیگر کاربردهای لایه نازک فروالکتریک.....۲۸
- ۴-۲ کاربرد سرامیک های پیزوالکتریک.....۲۹
- ۱-۴-۲ کاربردهای فراصوت پزشکی.....۲۹

- ۲-۴-۲ جرقه زن گازی..... ۲۹
- ۲-۴-۳ شتاب سنج..... ۳۰
- ۲-۴-۴ ترانسفورماتور پیزوالکتریک..... ۳۱
- ۲-۴-۵ چاپگر ضربه ای..... ۳۱
- ۲-۵-۵ خواص سرامیک‌های فروالکتریک..... ۳۲
- ۲-۵-۱ ریزساختار..... ۳۲
- ۲-۵-۲ دمای کوری..... ۳۳
- ۲-۵-۳ خواص الکتریکی و اپتیکی..... ۳۵
- ۲-۵-۳-۱ حلقه پسماند..... ۳۵
- ۲-۵-۳-۳ خواص اپتیکی و الکترواپتیکی..... ۳۶
- ۲-۶ روش‌های ساخت سرامیک‌ها و پودرهای فروالکتریک..... ۳۶
- ۲-۷ مرجع‌ها..... ۳۸

فصل سوم: باریم تیتانات

- ۳-۱ مقدمه..... ۴۲
- ۳-۲ ساختار باریم تیتانات..... ۴۲
- ۳-۳ ساختار باریم تیتانات در دماهای مختلف..... ۴۳
- ۳-۴ ثابت دی الکتریک باریم تیتانات..... ۴۵
- ۳-۵ حلقه‌ی پسماند باریم تیتانات و اثر دما بر آن..... ۴۵
- ۳-۶ خاصیت پیزوالکتریک در باریم تیتانات..... ۴۷

- ۴۷..... اثر میدان الکتریکی روی خواص دی الکتریکی باریم تیتانات.....
- ۴۸..... کاربردهای باریم تیتانات.....
- ۴۸..... ۱-۸-۳ خازن های سرامیکی چندلایه.....
- ۴۹..... ۲-۸-۳ مقاومت با ضریب گرمایی مثبت.....
- ۵۰..... ۹-۳ روش های اندازه گیری پارامترهای باریم تیتانات.....
- ۵۰..... ۱-۹-۳ اندازه گیری ثابت دی الکتریک.....
- ۵۲..... ۲-۹-۳ نمایش حلقه ی پسماند.....
- ۵۴..... ۱۰-۳ روش های ساخت نانوذرات باریم تیتانات.....
- ۵۴..... ۱-۱۰-۳ روش میکروویو.....
- ۵۶..... ۲-۱۰-۳ روش اسپری پایرولیز.....
- ۵۷..... ۳-۱۰-۳ روش هیدروترمال.....
- ۵۹..... ۴-۱۰-۳ روش مکانوشیمیایی.....
- ۶۱..... ۱۱-۳ مرجع ها.....

فصل چهارم: آلیاژسازی مکانیکی

- ۶۵..... ۱-۴ مقدمه.....
- ۶۶..... ۲-۴ سازوکار آلیاژسازی مکانیکی.....
- ۶۹..... ۳-۴ ویژگی های آلیاژسازی مکانیکی.....
- ۶۹..... ۴-۴ عوامل کنترل کننده فرایند آلیاژسازی مکانیکی.....
- ۶۹..... ۱-۴-۴ مواد اولیه.....

- ۷۰.....۲-۴-۴ نوع آسیا.....
- ۷۰.....۱-۲-۴-۴ آسیای لرزشی نوسانی.....
- ۷۱.....۲-۲-۴-۴ آسیای سیاره ای.....
- ۷۲.....۳-۲-۴-۴ آسیای سایشی.....
- ۷۳.....۴-۲-۴-۴ آسیای غلتشی.....
- ۷۴.....۵-۲-۴-۴ آسیای مغناطیسی.....
- ۷۵.....۳-۴-۴ متغیرهای فرایند آلیاژسازی مکانیکی.....
- ۷۵.....۱-۳-۴-۴ نوع آسیا.....
- ۷۵.....۲-۳-۴-۴ جنس، اندازه و توزیع اندازه گلوله ها.....
- ۷۶.....۳-۳-۴-۴ نسبت وزنی گلوله به پودر.....
- ۷۶.....۴-۳-۴-۴ میزان پرشدگی ظرف آسیا.....
- ۷۶.....۵-۳-۴-۴ زمان ، سرعت ، ظرف و اتمسفر آسیا کردن.....
- ۷۷.....۵-۴ کاربردهای آلیاژسازی مکانیکی.....
- ۷۷.....۶-۴ ساخت مواد فروالکترونیک به روش آلیاژسازی مکانیکی.....
- ۷۹.....۷-۴ مرجع ها.....

فصل پنجم: کارهای انجام شده و بحث و بررسی

- ۸۳.....۱-۵ مقدمه.....
- ۸۳.....۲-۵ مراحل ساخت نانوبلورک های باریم تیتانات به روش آلیاژسازی مکانیکی.....
- ۸۳.....۱-۲-۵ ظرف آسیا و گلوله ها.....

- ۵-۲-۲ انتخاب مواد اولیه..... ۸۴
- ۵-۲-۳ موازنه عنصری (استوکیومتری) و توزین پودرها..... ۸۴
- ۵-۲-۴ نسبت وزنی پودر به گلوله..... ۸۵
- ۵-۲-۵ آسیاکاری..... ۸۵
- ۵-۲-۶ قالب زدن و شکل دهی (تشکیل قرص)..... ۸۶
- ۵-۲-۷ تفجوشی قرص..... ۸۷
- ۵-۲-۸ صیقل دادن (پالیش کردن)..... ۸۷
- ۵-۲-۹ الکتروگذاری..... ۸۸
- ۵-۳-۳ نتایج مشخصه یابی و بحث و بررسی..... ۸۸
- ۵-۳-۱ الگوی پراش پرتو ایکس..... ۸۸
- ۵-۴-۴ اندازه گیری خواص الکتریکی و بحث و بررسی..... ۹۰
- ۵-۴-۱ اندازه گیری ثابت دی الکتریک..... ۹۳
- ۵-۴-۲ بررسی قانون کوری - وایس..... ۹۹
- ۵-۴-۳ مشاهده حلقه پسماند..... ۹۹
- ۵-۵ جمع بندی..... ۱۰۳
- ۵-۶ مرجع ها..... ۱۰۴

فصل اول

تاریخچه‌ی کشف

و توسعه‌ی

فروالکترونیک‌ها

فهرست مطالب

۱. مقدمه
۲. دوره نمک راشل
۳. دوره KDP
۴. دوره پرووسکایت
۵. تکامل ترانسفورماتورهای پیزوالکتریک سرامیکی
۶. تکامل سرب زیرکونات
۷. مرجع‌ها

سرامیک‌های فروالکتریک به طور گسترده در خازن‌ها، ترانسفورماتورها و مقاومت‌های الکتریکی، به کار می‌روند. تاریخچه‌ی کشف فروالکتریک به دو قرن گذشته و فیزیکدان‌هایی مانند: ویس^۱، پوکلز^۲، هوک^۳، گروت^۴ و برادران کوری^۵ باز می‌گردد. نمک راشل و فسفات دی هیدروژن پتانسیم جزو اولین مواد شناخته شده‌اند. مطالعه فروالکتریک به سرعت در طی جنگ جهانی دوم منجر به کشف باریم تیتانات شد. در دهه بعدی بیش از ۱۰۰ ماده فروالکتریک جدید کشف شد از جمله زیرکونات تیتانات که به طور وسیعی در ترانسفورماتورهای پیزوالکتریک به کار می‌رود. در دهه بعدی، مفهوم حالت نرم مطرح شد که آزمایش‌های نیوترون این مفهوم را سندیت بخشید و منجر به کشف فروالکتریک‌هایی مانند گادولینیوم مولیبدات شد. در جدول (۱-۱) نامگذاری دوره‌های مختلف کشف فروالکتریک آمده است [۱].

جدول ۱-۱ رخدادهای مهم در فروالکتریسیته [۱]

کشف فروالکتریسیته	۱۹۲۰ - ۱۹۳۰
مدل‌های ترمودینامیکی فروالکتریسیته	۱۹۳۰ - ۱۹۴۰
توسعه‌ی خازن‌ها	۱۹۴۰ - ۱۹۵۰
کشف تعداد زیادی از فروالکتریک‌ها	۱۹۵۰ - ۱۹۶۰
مدهای نرم	۱۹۶۰ - ۱۹۷۰
دگرگونی ترمیستورها، الکترواپتیک‌ها	۱۹۷۰ - ۱۹۸۰
کامپوزیت‌ها	۱۹۸۰ - ۱۹۹۰

¹ Weiss
² Pockels
³ Hooke
⁴ Groth
⁵ Curie

به طور قطع یکی از مهمترین نقاط عطف در فروالکتریسیته، اوایل سال ۱۹۴۰ و با کشف ویژگی‌های دی-الکتریکی غیر طبیعی تعدادی از ترکیبات اکسیدی با ساختار پرووسکایت است.

از اواخر سال ۱۸۹۰ تا ۱۹۳۵ یک بلور خاص مورد مطالعه و بررسی بود. شاید نامگذاری این دوره به نام نمک راشل^۶ منطقی باشد. در سال ۱۹۳۵ تلاش‌های انجام شده با کشف بلور فروالکتریک فسفات دی هیدروژن پتانسیم تکمیل شد. این دو، بلورهای شناخته شده با خاصیت قلیایی محدود در دمای زیر ۱۵۰°C بودند. بنابراین دهه ۱۹۳۰ تا ۱۹۴۰ دوره KDP نامگذاری شد.

دوره باریم تیتانات از سال ۱۹۴۰ تا ۱۹۵۰ زمانی اتفاق افتاد که اکثریت ویژگی‌های این بلور در عملکرد خازن و ترانسفورماتورها با سرامیک BaTiO₃ مورد بررسی قرار گرفته بود. سال‌های ۱۹۵۰ تا ۱۹۶۰ دوره‌ای است که تعداد زیادی از مواد فروالکتریک شناخته شد. شاید پیشرفت عمده فروالکتریسیته در سال ۱۹۶۰ با تشریح مد نرم گذار فروالکتریک، رخ داد. که به‌طور مستقل توسط کوچران^۷ و اندر سون^۸ انجام شد. در سال ۱۹۶۰ تا ۱۹۷۰ پارامترهایی برای تشخیص و شناخت مد نرم معرفی شد [۱]. در ادامه هر یک از دوره‌های معرفی شده، به‌طور جداگانه بررسی اجمالی خواهد شد.

۱-۲- دوره نمک راشل (KNaC₄H₄O₆ - 4H₂O)

اسامی افراد و همچنین حوادثی که مبنایی برای شناخت کاربردها و خواص مواد فروالکتریک در این دوره بودند، در جدول (۱-۲) خلاصه شده است.

⁶ Rochellsalt (KNaC₄H₄O₆ - 4H₂O)

⁷ Cochran

⁸ Anderson

جدول ۱-۲ دوره اولیه نمک راشل $(NaKC_3 H_4O_6 - 4H_2O)$ [۱]

Elie Seignette	ساخت اولین نمک راشل	۱۶۵۵
P.Curie , J.Curie	کشف خواص پیزوالکتریک	۱۸۸۰
F.Pockels	کشف اثر دی‌الکتریک غیرعادی کر	۱۸۹۴
J. A. Anderson , A. M. Nicolson , W. G. Cady	کشف کاربردهای عملی اثر پیزوالکتریک	۱۹۱۷
J. Valasek , W. F. G. Swann	مقایسه با مغناطیس و مبدا فروالکتریسیته	۱۹۲۱ - ۱۹۲۴
C. B. Sawyer	کشف خاصیت دوگانه نمک راشل	۱۹۳۰
H. Jaffe	تغییر تقارن در دمای کوری	۱۹۳۷
H.Mueller	ارائه اولین نظریه کامل	۱۹۴۰

این بررسی‌ها در ابتدا توسط الی سیگنت^۹ در سال ۱۶۵۵ انجام شد که وی دارو سازی در شهر لاراشل^{۱۰} فرانسه بود. نمک راشل بیش از ۲۰۰ سال به دلیل خاصیت پاک کنندگی‌اش در پزشکی به کار می‌رفت. سپس در قرن ۱۹ ویژگی‌های فیزیکی‌اش مورد توجه قرار گرفت. در سال ۱۸۲۴ بروستر^{۱۱} پدیده پیروالکتریسیته را در بلورهای مختلف و از جمله در نمک راشل مشاهده کرد [۲]. اما شاید بتوان گفت اولین مطالعه اصولی توسط برادران کوری در سال ۱۸۸۰ انجام شد [۳]. مطالعه اولیه شناخت واکنش غیر عادی دی‌الکتریک در نمک راشل توسط پوکلز انجام شد [۴]. این مطالعات و بررسی‌ها در دوره‌های بعدی یکی از تکنیک‌های اصلی برای کشف فروالکتریک جدید شد. بررسی اثر الکترواپتیکی کر^{۱۲} در نمک راشل برای اولین بار توسط پوکلز انجام شد [۵].

⁹ Elieseignette

¹⁰ La Rochelle

¹¹ Brewster

¹² Electroopti ckerr effect

شاید بیش از هرکس، والتر کدی^{۱۳} باعث پیشرفت روز افزون پیزوالکتریک شده است. توصیف بی نظیر علمی وی از پیزوالکتریسیته، در کتاب پیزوالکتریسیته او خلاصه شده است که در سال ۱۹۴۶ نوشته شده و یکی از بهترین نمونه‌هاست. شخص دیگری که روی نمک راشل به مطالعه و بررسی پرداخت، جوزف والاسک^{۱۴} بود. والاسک به دنبال پیشنهاد استاد راهنما ی خود، سوان^{۱۵} به مقایسه بین ویژگی‌های فرومغناطیسی و دی-الکتریکی نمک راشل پرداخت. این بررسی‌ها بعداً سبب نامگذاری این گروه مواد به نام «فروالکتریک» شد [۶-۹]. سی. بی. مایر^{۱۶} خاصیت دوگانه نمک راشل را شناسایی کرد که در ترانسفورماتورها کاربرد دارد [۱۰]. شاید بتوان سال‌های ۱۹۳۵ تا ۱۹۴۰ را دوران اوج نمک راشل دانست. در این سال‌ها مولر^{۱۷} چهار مقاله ارائه نمود که شامل مطالعات تجربی اولیه بوده و پدیده ایستایی را به طور واضح شرح داد [۱۱-۱۴].

۱-۳- دوره KDP (KH_2PO_4)

سال ۱۹۳۵ افقی برای پژوهشگران در زمینه فروالکتریک بود. زمانی که بوش^{۱۸} و شرر^{۱۹} وجود خاصیت فروالکتریسیته در فسفات دی هیدروژن پتاسیم (KDP) و آرسنات دی هیدروژن را گزارش نمودند [۱]. برخی از مهمترین رخدادهای این دوره در جدول (۱-۳) آمده است.

جدول ۱-۳ رخدادهای دوره فسفات دی هیدروژن پتاسیم KH_2PO_4 [۱]

J. West	ساختار بلوری	۱۹۳۰
G. Busch, P. Scherrer	اولین گزارش پیزوالکتریسیته	۱۹۳۵
J. C. Slater	تئوری نظم پروتونی	۱۹۴۱

¹³ Walter Cady

¹⁴ Joseph Valasek

¹⁵ W. F. G. Swann

¹⁶ C. B. Sawyer

¹⁷ Mueller

¹⁸ Busch

¹⁹ Scherrer

۱-۴- دوره پرووسکایت^{۲۰}

دوره پرووسکایت را به سه دوره ده ساله (سال های ۱۹۱۴ تا ۱۹۵۰، ۱۹۵۰ تا ۱۹۶۰ و ۱۹۶۰ تا ۱۹۷۰) طبقه‌بندی می‌نمایند که در جدول‌های (۱-۴)، (۱-۵) و (۱-۶) آمده است. در دهه ۱۹۴۰ اولین عایق‌های سرامیکی پرووسکایت توسط واینر^{۲۱}، سولومون^{۲۲} و ... انجام شد. در دهه ۱۹۵۰ رقابت بین ری پپینسکی^{۲۳} و همکارانش با برنت متیس^{۲۴} و همکارانش، تعداد زیادی از مواد فروالکتریک ساخته شده امروزی کشف شد. در طی این دهه تعداد گروه‌های مواد فروالکتریک از سه گروه به بیست و پنج گروه افزایش یافت و می‌توان گفت این دوره، بیشترین سهم پیشرفت در زمینه مواد فروالکتریک را داشته است [۱].

جدول ۱-۴ تاریخچه پرووسکایت [۱]

Wainer and Salomon , Ogawa , Wul and Goldman	کشف باریم تیتانات	۱۹۴۰-۱۹۴۳
B. Gray	کشف اولین ترانسفورماتور باریم تیتانات	۱۹۴۵
A. von Hippel , Ginsburg	کشف فروالکتریسته در باریم تیتانات	۱۹۴۵ و ۱۹۴۶
H. Megaw	شناخت ساختار بلوری	۱۹۴۶
Matthias and Merz	کشف تک بلورها	۱۹۴۷
Matthias , von Hippel, Blattner , Kanzig, Merz, Sutter , Cross, Dennison, and Nicholson	ساختار حوزه نوری	۱۹۴۸
A. F. Devonshire	پدیده شناسی	۱۹۴۹
H. F. Kay , P. Vousden	تغییرات ساختاری	۱۹۴۹

²⁰ Perovskite

²¹ Wainer

²² Solomon

²³ Ray Pepinsky

²⁴ Berndt Matthies

جدول ۱-۵ دوره افزایش تعداد مواد فروالکترونیک [۱]

Matthias , Smolenskii	بیست ترکیب پرووسکایت	۱۹۴۹ - ۱۹۶۰
Matthias	خانواده LiNbO_3	۱۹۴۹
Matthias	$\text{LiTiC}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{H}_2\text{O}$	۱۹۵۱
Cook , Jaffe	خانواده پیروکلر $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	۱۹۵۲
Goodman	برنز تنگستن PbNb_2O_6	۱۹۵۳
Holden	خانواده G.A.S.H	۱۹۵۵
Soloman	$\text{Sn}(\text{NH}_2)_2$	۱۹۵۶
Matthias	خانواده $(\text{NH}_4) \text{SO}_4$	۱۹۵۶
Jona	زاج‌های سفید	۱۹۵۷
Pepinsky	$(\text{NH}_4) \text{HSO}_4$	۱۹۵۸
Sawada	خانواده NaNO_2	۱۹۵۸
Sawada	KNO_3	۱۹۵۸
Pepinsky	خانواده $\text{LiH}_3 (\text{SeO}_3)_2$	۱۹۵۹
Pepinsky	$(\text{NH}_4)\text{NaSO}_4$	۱۹۵۹
Waku	خانواده $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	۱۹۶۰
Fatuzzo	خانواده SbSI	۱۹۶۲
Bertaut	خانواده YMnO_3	۱۹۶۳