

تهیه و بررسی آنتیموناته‌های $\text{SnCa}_6\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, $\text{SnCaSb}_2\text{O}_6$

عبدالعلی عالمی
دانشکده شیمی دانشگاه تبریز

چکیده: مطالعه و بررسی‌های انجام یافته روی اکسید مختلط آنتیمون Sb_2O_6 و واکنش‌های مختلف آن با اکسیدهای قلع و کلسیم در حالت جامد و دمای بالا (>1000) منجر به حصول اکسیدهای جدیدی با فرمول‌های شیمیایی $\text{SnCa}_6\text{Sb}_2\text{O}_{12}$, $\text{SnCaSb}_2\text{O}_6$ و با خاصیت نیم رسانندگی قابل توجهی شده است. بررسی نتایج حاصله از پراش پرتو X ، گرماگرانی سنجی و تجزیه شیمیایی و طیف IR و FTIR ترکیبات یاد شده موید خلوص، و مطالعه در بالای 1000 درجه سانتیگراد گویای پایداری آنهاست.

مقدمه

پژوهشهای انجام شده توسط تامن در $1925/1304$ روی واکنش‌های حالت جامد بین اکسید آنتیمون، اکسیدهای کلسیم و استرونیسم و کادمیم منجر به ساختن چند آنتیمونیت شده است [۱]. در سال $1942/1332$ استال با ادامه کار تامن توانست چند متا آنتیمونیت را بسازد و خصوصیات آنها را نیز بررسی کند [۲].

کشف لیانی در آنتیموناته‌ها، به ویژه آنتیموناته‌های فلزات قلیایی خاکی، توسط گایوم و همکاران [۳] موجب شد که پژوهشگران به مطالعه آنتیموناته‌های دیگر بپردازند و دست به

ساختن آنها بزنند.

بررسی رسانش الکتریکی اکسید مختلط حاصله از واکنش اکسید آنتیموان، اکسید قلع، اکسید فلز قلیایی خاکی توسط هرمان [۴]، و مطالعات انجام شده روی رسانش الکتریکی SnO و افزایش رسانندگی نسبت به دما از 10^{-6}ohm^{-1} در 676°C به 10^{-2}ohm^{-1} در 25°C در دمای 700°C زمینه ساز این پژوهش بوده است.

دستگاههای مورد استفاده

واکنش ها در خلاء و دمای بالا در یک کوره الکتریکی با لوله های موازی انجام گرفت. برای تحلیل نمونه ها از XRD و XRF ساخت زیمنس استفاده شد. در تحلیل طیف فروسرخ (IR)، نمونه ها با مخلوط KBr آماده سازی شدند و در گستره $4000-180 \text{cm}^{-1}$ با دستگاه پركين المر (PERKIN-ELMER) مدل 580B مورد طیف سنجی قرار گرفتند. برای اندازه گیری رسانندگی الکتریکی از روش دو کاوه استفاده شد.

مواد شیمیایی مورد استفاده

تری اکسید آنتیموان (Sb_2O_3) با درجه خلوص ۹۹٫۹۹٪ از شرکت مرک، و تترا اکسید آنتیموان (Sb_2O_5) از اکسایش اکسید Sb^{III} در 750°C به مدت ۷ ساعت تهیه شد. مطالعه بلورنگاری اکسید یاد شده. آنتیموان را با دو درجه اکسایش III و V و جا گرفته در حفره های چهار وجهی نشان داده است [۷].

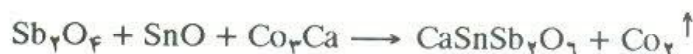
برای تهیه اکسید فلز قلیایی، از کربنات فلز مورد نظر با درجه خلوص ۹۹٪ استفاده شد، و برای جلوگیری از واکنش های مزاحم، سعی شد که از کربنات هم زمان با واکنش اصلی در تهیه اکسید استفاده شود. اکسید قلع دو ظرفیتی، SnO، به روش مرطوب و قلیایی کردن محلول اسید کلریدریکی گرم غلیظ $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ با کربنات سدیم و گرما دادن پیوسته محلول به مدت سه ساعت و شستشوی متوالی رسوب آن، به دست آمد. برای مطمئن شدن از درجه خلوص فراورده به دست آمده، در هر مرحله از پراش پرتو X استفاده شد.

مطالعه واکنش بین سه اکسید $\text{CaO-SnO-Sb}_2\text{O}_3$

آشنایی با واکنش بین این سه اکسید در اصل از مطالعات آنتیموناتها ریشه گرفته است. کاربر آنها در ساخت فیلمهای نیمرسانای شفاف برای استفاده در مدارهای الکترونیکی، سرامیکها، مواد دیرگداز، و به ویژه داشتن خاصیت لیانی و غیره، مواد ارزشمندی است که امروزه در واکنشهای حالت جامد زمینه بسیار گستردهای یافته است.

تهیه ترکیب $\text{CaSnSb}_2\text{O}_6$

برای تهیه این ترکیب، مخلوطی از اکسید $\text{SnO, Sb}_2\text{O}_3$ و کربنات کلسیم با نسبت هم ارز مولکولی (۱:۱:۱) توزین و پس از همگن سازی، در 1000°C و در شرایط خلاء به مدت ۳ ساعت گرما داده شد.



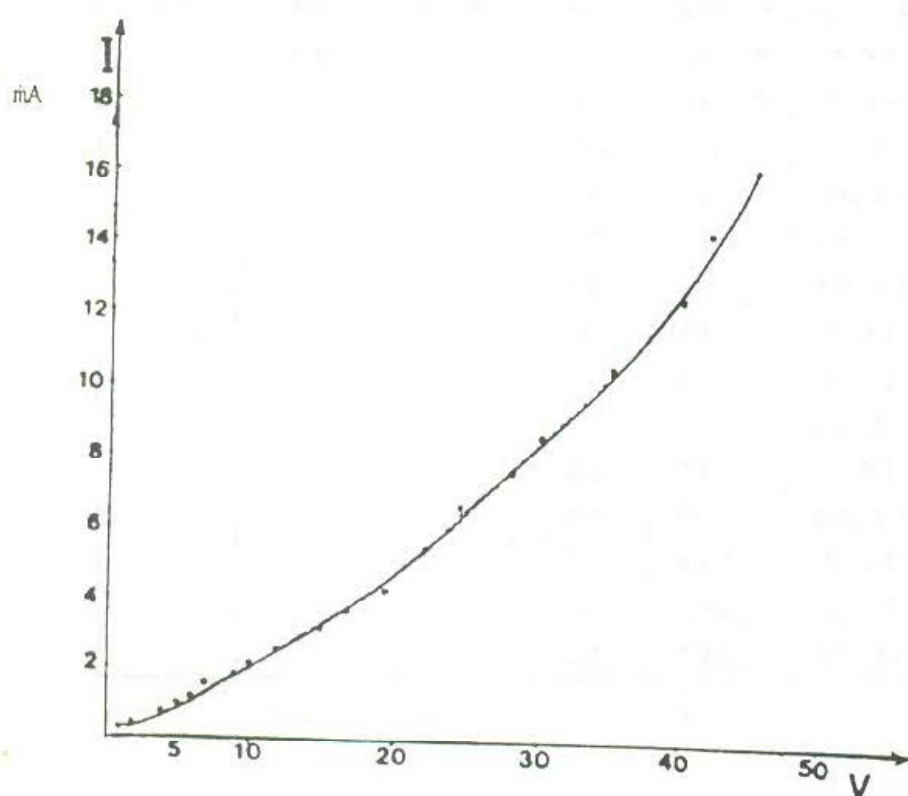
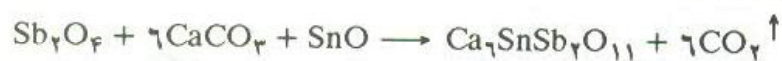
بررسی نتایج

تحلیل فراورده بدست آمده با پراش پرتو X انجام گرفت که نتایج بدست آمده را در جدول ۱ می توان دید. بررسی خطوط پراش این جدول با خطوط سه اکسید اولیه نشان می دهد که ترکیب حاصل دارای ساختار بلوری متفاوتی بوده و مطالعه واکنش اکسایش آن تا 1300°C و بررسی آن با XRD موید پایداری ترکیب $\text{CaSnSb}_2\text{O}_6$ است.

طیف FTIR ترکیب دارای نوارهای جذبی در ناحیه 480 cm^{-1} و 738 cm^{-1} همراه با شانه ای در 650 cm^{-1} است. تحلیل شیمیایی ترکیب با طیف سنجی پرتو X در جدول های ۲ (الف)، (ب) و (ج) دیده می شوند. که در صد هر یک از سازها در سازگاری کامل با فرمول $\text{CaSnSb}_2\text{O}_6$ است. اندازه گیری رسانندگی الکتریکی با استفاده از روش دو کاوه صورت گرفت [۵]. میزان جریان عبوری نسبت به ولتاژ اعمال شده روی نمونه ای به ضخامت ۰.۵ میلی متر و به قطر ۱۰ سانتی متر از ترکیب $\text{CaSnSb}_2\text{O}_6$ در شکل (۱) رسم شده است که نیمرسانا بودن ترکیب در دمای معمولی را توجیه می کند.

تهیه ترکیب $\text{Ca}_6\text{SnSb}_2\text{O}_{11}$

برای تهیه مخلوط‌هایی از ترکیب بالا با نسبت فراوانی بیشتر کربنات کلسیم، به مخلوط همگن Sb_2O_3 ، SnO و CaCO_3 به نسبت (۶:۱:۱) در خلاء و 1000°C برای سه ساعت گرما داده شد، در نتیجه:



شکل ۱ منحنی I-V برای نمونه $\text{Ca}_6\text{SnSb}_2\text{O}_{11}$

جدول ۱ نتایج پراش نگاشت ترکیب (۱:۱:۱)

θ	d	I	θ	d	I
۷٫۳	۶٫۰۵۱	۳۵	۲۹٫۵	۱٫۵۶۴	۳۰
۸٫۴۵	۵٫۲۴۹	۱۹	۳۰٫۹	۱٫۴۹۸	۱۳
۱۲٫۱۵	۳٫۶۴۸	۱۸	۳۲٫۳	۱٫۴۴۰	۱۱
۱۳٫۳	۳٫۳۴۵	۸۱	۳۲٫۹۵	۱٫۴۱۶	۱۲
۱۴٫۳	۳٫۱۱۵	۲۵			
۱۴٫۸۵	۳٫۰۰۴	۱۰۰			
۱۶٫۸۷	۲٫۶۵۳	۶۳			
۱۷٫۲۰	۲٫۵۹۷	۳۱			
۱۸٫۹۳	۲٫۳۷۳	۲۱			
۱۹٫۴	۲٫۳۱۴	۶			
۲۱٫۴	۲٫۱۰۷	۶			
۲۲٫۵۵	۲٫۰۰۷	۷			
۲۴٫۹	۱٫۸۲۶	۵۵			
۲۵٫۸۵	۱٫۷۶۴	۴۵			
۲۷٫۳	۱٫۶۷۸	۱۲			
۲۸٫۸	۱٫۵۹۸	۸			
۲۹٫۱۵	۱٫۵۷۹	۱۵			

بررسی نتایج

تحلیل فراورده بدست آمده با XRD در جدول ۳ داده شده است. مقایسه خطوط پراش این جدول با دیگر فراورده‌ها در $1 < n < 6$ (n نسبت کربنات کلسیم اختیار شده است) از کربنات کلسیم و اکسیدهای آنتیموان و قلع، پایداری فاز تازه‌ای به شکل $\text{Ca}_6\text{SnSb}_2\text{O}_{11}$ را قابل پیش‌گویی می‌کند.

جدول ۲

(الف)

X%	۳٫۵۷	۲٫۸۶	۲٫۱۴	۱٫۴۳	۰٫۷۱	درصد وزنی کلیم در نمونه
۷۷۰	۹۸۱	۸۶۷	۷۳۵	۶۱۵	۴۴۸	تعداد شمارش در هر ثانیه

$$X = ۲٫۳۲\%$$

(ب)

X%	۸٫۵	۷٫۸۶	۷٫۱۴	۵٫۷۱	۵	درصد وزنی آنتیمون در نمونه
۷۴۶۹۵	۸۲۶۳۷	۷۷۲۲۸	۷۴۶۹۹	۶۳۸۴۰	۶۲۲۳۷	تعداد شمارش در هر ثانیه

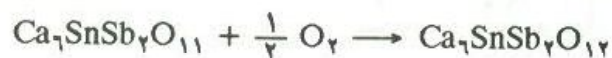
$$X = ۷٫۱۳\%$$

جدول (ج)

X%	۴٫۲۹	۳٫۵۷	۲٫۸۶	۲٫۱۱	۱٫۴۳	درصد وزنی قلع در نمونه
۶۸۵۱۸	۸۲۲۰۸	۷۵۲۶۶	۶۴۶۱۲	۵۳۸۸۴	۴۱۷۳۰	تعداد شمارش در هر ثانیه

$$X = ۳٫۱۳\%$$

مطالعه پایداری ترکیب بالا در ۱۰۰۰°C در جریان اکسیژن و بررسی گرانی سنجی ماده به دست آمده، بیانگر ناپایداری ترکیب و اکسایش آن به صورت زیر است.



نتیجه پراش سنجی فراورده بدست آمده پس از اکسایش در جدول ۴ داده شده است. طیف فروسرخ (IR) ترکیب $\text{Sb}_2\text{SnCa}_7\text{O}_{12}$ دو نوار جذبی در ۳۹۰cm^{-1} و ۶۵۰cm^{-1} را نشان می‌دهد که ترکیب حاصله از اکسایش با فرمول $\text{Sb}_2\text{SnCa}_7\text{O}_{12}$ نیز دارای نوار

جذبی در همان مناطق است که با طیف اکسید مختلط Sb_2O_{13} به عنوان مشخصه آنتیموناتها سازگار است [۶].

وجود دو نوار جذبی مشابه در دو ترکیب بالا ایجاب می‌کند که ترکیب $Ca_7SnSb_2O_{11}$ با کمبود اکسیژن و به صورت فرمول بسته $\square$ $Ca_7SnSb_2O_{11}$ بوده است که در زمان اکسایش حفره موجود پر می‌شود و به شکل $Ca_7SnSb_2O_{12}$ درمی‌آید.

جدول ۳ نتایج پراش نگاشت ترکیب (۶:۱:۱)

θ	d	I	θ	d	I
۹٫۵	۴٫۶۶۶	۳۹٫۳	۲۷٫۸	۱٫۶۵۲	۳٫۶
۱۱٫۰۵	۴٫۰۱۴	۴۰	۲۸٫۲	۱٫۶۲۹	۵٫۴۵
۱۳	۳٫۴۲۹	۷٫۲	۳۰٫۲	۱٫۵۳۰	۲٫۵
۱۳٫۹۵	۳٫۱۹۵	۱۰۰	۳۱٫۰۵	۱٫۴۹۳	۴٫۸
۱۵٫۱	۲٫۹۵۵	۶٫۶	۳۲٫۷۵	۱٫۴۲۰	۳٫۱
۱۶٫۷۵	۲٫۶۷۴	۱۶٫۳	۳۳٫۴	۱٫۴	۲٫۸
۱۷٫۶	۲٫۵۴۹	۳٫۶			
۱۸٫۰۵	۲٫۴۸۷	۳٫۴			
۱۹٫۴	۲٫۳۱۹	۳٫۵			
۲۰٫۸۵	۲٫۱۶۱	۲۳٫۶			
۲۱٫۶	۲٫۰۹۲	۳			
۲۲٫۹۵	۱٫۹۷۶	۷٫۲			
۲۳٫۸	۱٫۹۰۳	۱۰٫۳			
۲۳٫۹۷	۱٫۸۹۳	۱۰٫۴			
۲۵٫۰۵	۱٫۸۲۰	۳			
۲۶٫۲۵	۱٫۷۴۲	۲٫۶			
۲۶٫۵۵	۱٫۷۲۴	۱۲			

جدول ۴ نتایج پراش نگاشت ترکیب (۶:۱:۱) پس از اکسایش

θ	d	I	θ	d	I
۸٫۶	۵٫۱۳۶	۲٫۶	۲۲٫۴۲	۲٫۰۱۸	۸٫۷
۸٫۹	۴٫۹۵۷	۶٫۹	۲۲٫۶	۲٫۰۰۲	۱۸
۹٫۵	۴٫۶۶۶	۴۰	۲۲٫۸۷	۱٫۹۸۱	۱۳
۹٫۹	۴٫۴۶۳	۳	۲۴٫۷	۱٫۸۴۴	۶
۱۱٫۰۵	۴٫۰۱۴	۲۷٫۸	۲۵٫۴۵	۱٫۷۹۳	۷٫۴
۱۲	۳٫۶۸۵	۲٫۱۷	۲۵٫۸	۱٫۷۶۸	۶
۱۲٫۵	۳٫۵۵۸	۲	۲۶٫۴	۱٫۷۳۰	۲٫۶
۱۲٫۸۸	۳٫۴۵۶	۳٫۵	۲۸٫۰۵	۱٫۶۳۷	۲۳٫۵
۱۴٫۱۵	۳٫۱۴۲	۳٫۵	۲۸٫۶۵	۱٫۶۰۴	۱۰
۱۵٫۷۵	۲٫۸۳۷	۱۰۰	۲۹٫۹۵	۱٫۵۴۳	۴٫۳
۱۵٫۹۵	۲٫۸۰۵	۳۱			
۱۶٫۳۵	۲٫۷۳۲	۸			
۱۷٫۰۵	۲٫۶۲۵	۲٫۱۷			
۱۸٫۶	۲٫۴۱۱	۱۱٫۳			
۱۹٫۴	۲٫۳۱۴	۳٫۵			
۱۹٫۹	۲٫۲۵۸	۳٫۵			
۲۱٫۱۵	۲٫۱۳۱	۴٫۳			

مراجع

- 1) Tamman G and Kalsing H, 1928, *Z. Anorg. Chem.* **144**, 78.
- 2) Stahl S, 1945, *Arkiv. Kemi. Min. Geol.* **17B**, 5.
- 3) Gaume F, Linares C, and Janni MJ, *Labo de Spectroscopi et de Luminescence* Lyon, France.
- 4) Hermann J M, Porte J L, Forissier F, and Pichat P, 1979, *J Chem. Soc. Faraday. Trans1*, **75**, 1346.
- 5) Wright D A, 1966, *SemiConductors*.
- 6) Colin J, 1978, *These*, Paris, CEA, R4214.