

(مانده از شماره قبل)

بحثی درباره شیمی جامدات

نوشته:

نورالدین حبیبی

دانشکده فنی

دکتر مهندس در شیمی

ترکیبات غیر استوکیومتریک Composé non stoechiométrique:

در قسمت قبل تعریف و چگونگی پیدایش ترکیبات غیر استوکیومتریک بیان گردید و اثر غیر استوکیومتریکی بر روی بعضی از خواص این قبیل ترکیبات مطالعه شد. اینک دنباله مطلب را در مورد Défauts و انواع مختلف آن بیان میکنیم:

ایونیزاسیون Défauts.

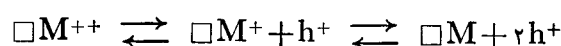
۱- در حالیکه Défauts خنثی میباشد: فعل و انفعالات زیر ایونیزاسیون lacunes کاتیونیک و آنیونیک را روشن میسازد:



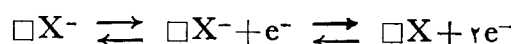
در مورد M و X که در فضای ملکولی داخل شده اند (intersticiel) برای:



۲- در مورد بلورهای ایونیک MX و در حالیکه M دو ظرفیتی باشد ($M^{++}X^{--}$) در صورتیکه lacune کاتیونیک باشد ایونیزاسیون آن چنین خواهد بود:



و برای lacune آنیونیک:



بعضی از نویسندگان lacune یک یون را مثل یک اتم خنثی میدانند. ولی در صورتیکه وضع قرار گرفتن اتمها در شبکه بلورین برای یونهای دوظرفیتی در نظر گرفته شود باید همیشه مراعات بار الکتریکی و تعداد اتمها را کرد.

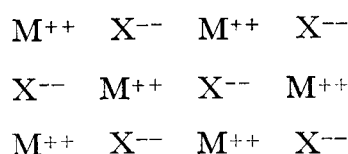
در مورد حالات ۱ و ۲ انحراف از استوکیومتری یک را میتوان مانند مراکز دهنده و یا قبول کننده در نظر گرفت در حالت ۱ حفره مثبت در باند والانس وجود داشته و جسم حاصل نیمه هادی (semi conductor) از نوع P (مثبت) میباشد.

در حالت ۲ الکترونها در باند کندوکسیون اضافه شده اند و جسم نیمه هادی از تیپ n (منفی) میباشد الکترونها و حفره های مثبت در شبکه ایونی میتوانند بوسیله تغییر درجه اکسیداسیون توصیف گردند.

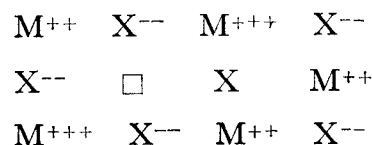
مثال :

در مورد M^{2+} در صورتیکه lacune کاتیونیک تشکیل شود نتیجه منجر با اکسید شدن دو کاتیون M^{2+} به M^{3+} می گردد (مثلا اکسید فرو که در اثر تشکیل $\square Fe$ lacune منجر به تشکیل اکسید مغناطیسی Fe_3O_4 می گردد) و lacune آنیونیک باعث احیای $2M^{2+}$ به $2M^{+}$ می گردد.

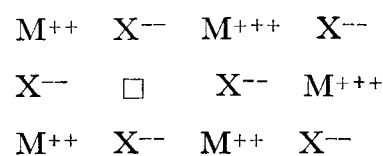
بلور ایونیک ذیل را در نظر میگیریم :



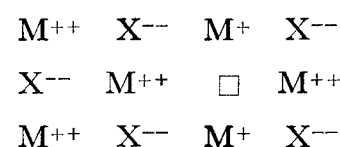
در حالت تشکیل lacune کاتیونیک وضع بلور بصورت زیر بوده و کمپلکس (lacune + trou) تشکیل می گردد.



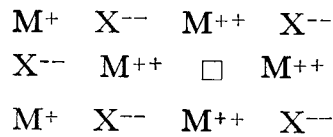
اگر دو کاتیونیکه تحمل بار اضافی را میکنند از یکدیگر دور باشند سروکار با حفره های ایونیزه خواهد بود.



در صورتیکه lacune آنیونیک تشکیل گردد. منجر به ایجاد کمپلکس (lacune + e⁻ piégé) می گردد و بالتیجه دو ایون M^{2+} به دو ایون M^{+} تبدیل می گردد.

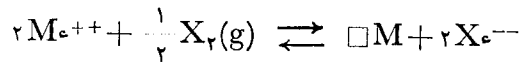


اگر حفره‌ها بر روی دو کاتیونی که از یکدیگر دور میباشند حمل شود سروکار با الکترونهای ایونیزه می‌باشد.

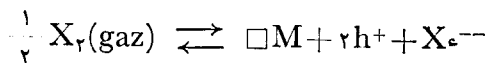


برای اینکه انحراف از استوکیومتری ضعیف باشد بایستی تغییرات انرژی بین دو حالت ظرفیت خیلی ضعیف باشد مثل فلزات ترانزیسیون $FeO-WO_3-TiO$

در مورد کریستالهای ایونیک که در آن Défaut فرانکل (Franckel) وجود دارد (ترکیبی از lacune + اتم ادخالی در شبکه بلورین) ممکن است دو حالت اتفاق افتد:
 a - اضافه بودن مقدار آنیون که در اثر lacune M^{++} □ بوجود می‌آید و پیدایش آنرا بر طبق فعل و انفعال زیر میتوان توجیه کرد:

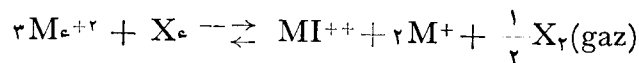


و یا:

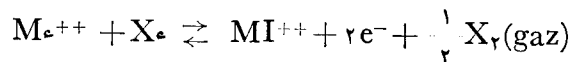


که در آن (e) وضعیت نرمال ایونها را نشان میدهد.

b - اضافه بودن مقدار کاتیون که ممکن است در اثر ادخال M^{++} (M_I^{+2}) ایجاد شده باشد:



و یا:



قانون اثر جرم را در مورد تعادل‌های فوق مینویسیم:

برای حالت اول:

$$k_1 = pX_r \frac{1}{[\square M][h^+]^2}$$

برای حالت دوم:

$$k_2 = pX_r \frac{1}{[MI^{++}][e^-]^2}$$

برای ترکیبی که نزدیک به استوکیومتریک باشد میتوان در نظر گرفت که:

$$[M^{++}] \simeq [X^{--}] = 1$$

از ضرب نمودن دو رابطه فوق چنین خواهیم داشت:

$$K = k_1 \cdot k_2 \cdot [MI^{++}] \cdot [\square M] \times [e^-]^2 [h^+]^2$$

در این فرمول فراکسیون ذاتی Défaut :

$$[MI^{++}][\square M] = C_i$$

و

$$[e^-]^2 [h^+]^2 = C_{te}$$

مقدار ثابتی میباشد.

ذیلا این تغییرات را در مورد اکسیدها بررسی می کنیم :

اکسیدها : مطالعه حالات مخصوص که نشان دهنده انحراف از استوکیومتری یک میباشد .

۱- اکسید غیر استوکیومتری که توسط مقدار اضافی فلز تشکیل شده است .

۲- اکسید غیر استوکیومتری که بوسیله کمبود مقدار فلز :

۱- مقدار اضافی M :

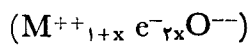
این اکسیدها در اثر ثابت شدن M اضافی در فواصل نرمال اتمهای اکسیدها بوجود می آیند و در

یک اکسید با فرمول MO بصورت M_I میباشد .

بطوریکه از مدل واکنز استنباط میگردد برای هر MI^{++} دو الکترون اضافی ($2e^-$) در ملکول

موجود میگردد که این الکترونهاى آزاد باعث هادی شدن جسم میگردد و این هدایت در اثر حرکت این

الکترونهاست در صورتیکه x مقدار اضافی فلز نسبت با اکسید استوکیومتری یک باشد فرمول اکسید چنین است :



و در حال تعادل اکسید با گاز اکسیژن چنین خواهیم داشت :

$$k = pO_2 \cdot [MI^{++}] [e^-]^2$$

و چون غلظت :

$$[e^-] = 2 [MI^{++}]$$

میباشد . در این صورت :

$$[e^-] = K p O_2^{-1/4}$$

و چون هدایت الکتریکی σ اکسید متناسب با غلظت الکترونهاى نیمه آزاد میباشد چنین خواهیم داشت :

$$\sigma \sim A p O_2^{-1/4}$$

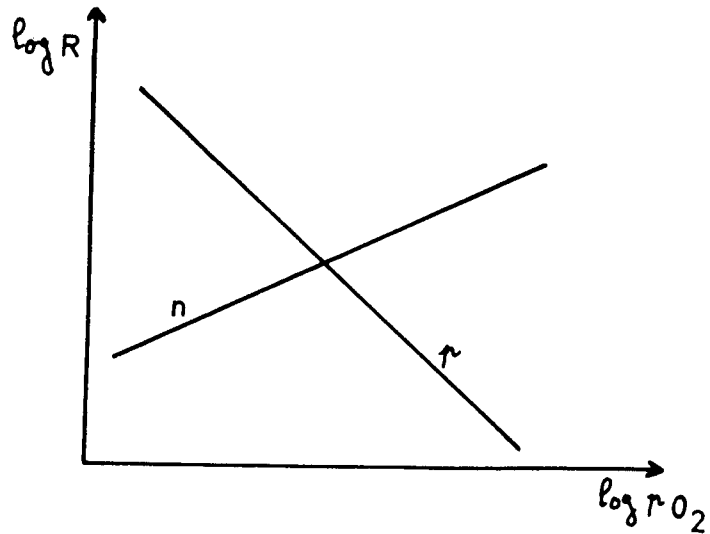
برای اکسیدی با فرمول $M_n O_m$ غیر استوکیومتری و برای مقدار اضافی فلزی هدایت الکتریکی

برحسب فشار جزئی اکسیژن طبق رابطه زیر تغییر خواهد کرد :

$$\sigma \sim A (p O_2)^{-2}$$

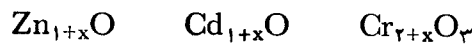
این قبیل اکسیدها نیمه هادی (S.C.) از نوع منفی (n) میباشدند . برای این اکسیدها ضریب هال Hall منفی

و عملاً مقاومت الکتریکی چنین اکسیدی با فشار اکسیژن بتوان r تغییر می کند.
 در صورتیکه تغییرات لگاریتم مقاومت را بر حسب لگاریتم pO_2 رسم کنیم خط مستقیمی بدست می آید که دارای شیب مثبت می باشد.



شکل ۱

اکسیدهای :



اکسید غیراستوکیومتری که از نوع فوق می باشند.

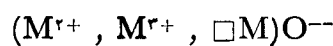
تبصره :

مقدار اضافی فلز ممکن است در نتیجه lacune آنیونیک بوجود می آید. در اینصورت الکترونها جذب شده توسط مراکز مثبت خنثی بودن ملکول را تضمین کرده و میتوان این مطالعه را تجدید کرد.

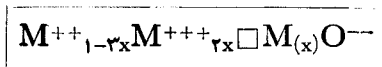
حالت ۲ M Défauts -

با ملاحظه مدل واکنر غیراستوکیومتری در اثر M lacune بوجود می آید در مورد این ترکیبات بارهای مثبت بر روی ایونهای مختلف منتشر شده و باعث تغییر درجه اکسیداسیون میشوند و این بارهای همیشه دروضع ثابتی نبوده و از یک اتم باتم دیگر منتقل میگردند که خود معرف یک حفره مثبت در باند والانس (B.V.) می باشد که علت هدایت الکتریکی می باشد.

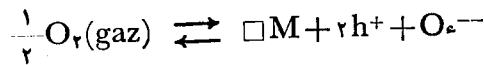
این ترکیبات دارای دو نوع کاتیون می باشند و فرمول عمومی آنها چنین است :



در صورتیکه x انحراف از استوکیومتری باشد فرمول جسم چنین است :



وتعدادل زیر بین اجزاء آن موجود میباشد :



و برطبق قانون اثر جرم :

$$k_1 = pO_2^{-\frac{1}{2}} \times [\square M][h^+]^r$$

و چون :

$$[h^+] = r[\square M]$$

میباشد در نتیجه :

$$[h^+] = k pO_2^{1/2}$$

و برای یک اکسید معمولی M_nO_m هدایت الکتریکی σ خیلی است.

$$\sigma = A' pO_2^{r/2}$$

و بنابراین مقاومت الکتریکی چنین اکسیدی با نسبت pO_2^{-r} (در مورد اکسیدهای MO یا $pO_2^{-1/2}$) تغییر کرده و منحنی حاصل دارای شیب منفی میگردد. جسم حاصل نیمه هادی (S.C) از نوع مثبت (p) میباشد. برای این اجسام ثابت هال Hall بزرگتر از صفر میباشد.

تبصره :

ممکن است اکسیدهای فوق در اثر مقدار اضافی آنیون بوجود بیایند در اینصورت آنیونهای اضافی به حفره های مثبت همراه خواهند بود.

مطالعات تجربی در مورد هدایت الکتریکی اکسیدها :

اساس مطالعه بر مبنای تغییرات هدایت الکتریکی نسبت به فشار نسبی اکسیژن انجام گرفته است و معمولاً این تغییرات در دمای ثابت (isotherme) بمنظور دوهدف انجام میگردد.

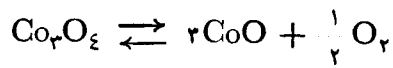
۱- تعیین نوع هدایت

۲- تعیین دامنه ثبات اکسید غیراستوکیومتری با دقت کامل

در مورد تعیین حالت ثبات نسبت به فشار نسبی اکسیژن (pO_2) منحنیهای ایزوترم رسم شده بر حسب $R = f(pO_2)$ حالت تقاطع مشخصی را هنگام عبور از یک فاز به فاز دیگر نشان میدهد.

روش اندازه گیری :

معمولاً فشار نسبی اکسیژن بوسیله فاز شیمیائی تأمین میگردد مثلاً تعادل تجزیه Co_3O_4 کاملاً شناخته شده است.

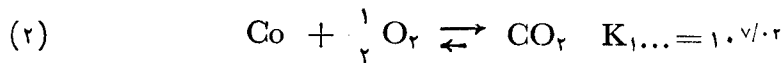
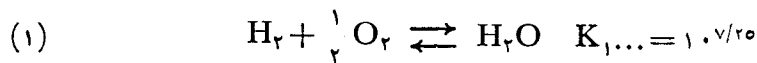


و ثابت تعادل آن :

$$K = p\text{O}_2^{\frac{1}{2}}$$

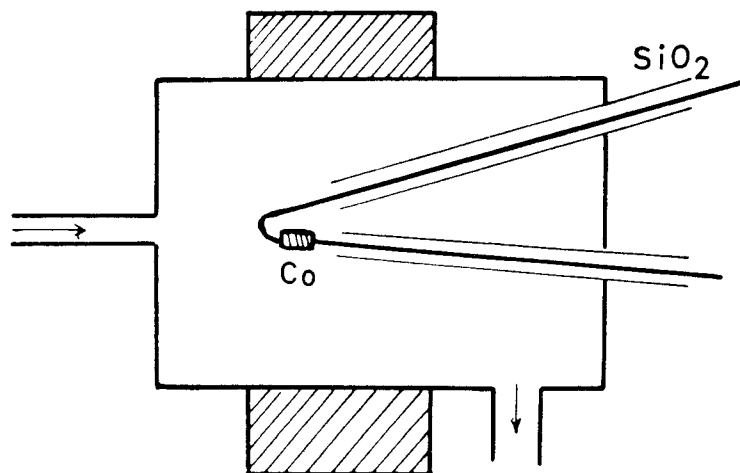
نیز مشخص می‌باشد و میتوان دستگاه ساده‌ای تهیه کرد که از Co_3O_4 پر شده باشد و آنرا در کوره با دمای ثابتی قرار داد. سپس بطور مداوم فشار نسبی اکسیژن را با داخل کردن ازت میتوان از یک الی 10^{-4} اتمسفر تغییر داد.

در صورتیکه بخواهند از فشار 10^{-4} اتمسفر پائین تر روند بایستی به تعادل‌های دیگری متوسل شوند و در این مورد معمولاً از مخلوط $\text{H}_2 + \text{N}_2$ و بخار آب و یا $\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{N}_2$ استفاده میشود. این فشارها بکمک ترمودینامیک در 1000°C محاسبه شده‌اند.



اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی :

در این اندازه‌گیری بایستی تعادل سریع و کامل بین اکسید مورد مطالعه و اتمسفر خارجی برقرار شود و ساده‌ترین روش اندازه‌گیری σ بر روی یک میله پلی کریستالی میباشد. مشکل عمل پیدا کردن سیم فلزات با درجه خلوص خیلی زیاد و اندازه مناسب میباشد. اکسیدها نیکه بدین طریق مورد مطالعه قرار گرفته‌اند عبارتند از :



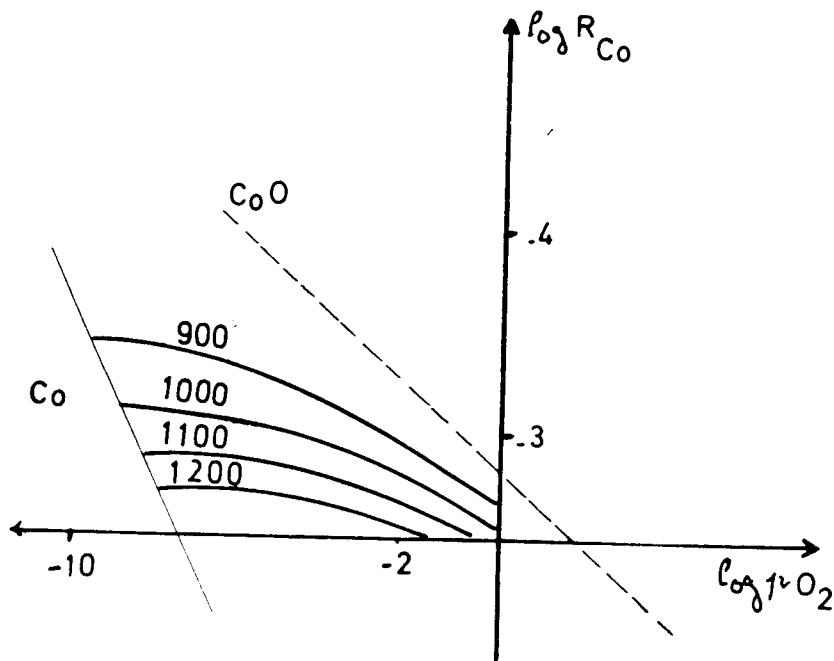
شکل ۲- کوره الکتریکی با تنظیم خودکار

دستگاه اندازه گیری تشکیل شده است از یک لوله آزمایشگاهی این لوله بلوله دیگری که از SiO_2 می باشد متصل میگردد. در داخل این دو لوله عایق دو سیم پلاتین که هادی می باشند قرار دارد و بوسیله پیچش این سیم ها به فلز مورد نظر اتصال دارند (در شکل Co کبالت به مفتول پلاتین متصل شده) این لوله در داخل یک کوره الکتریکی که دارای تنظیم خود کار می باشد قرار داشته و درجه حرارت بوسیله کوپل پلاتین - پلاتین رودیه تا ۱۵٪ تقریب اندازه گیری می شود.

اکسیداسیون سیم Co به CoO بوسیله مقاومت الکتریکی آن مشخص میگردد. این مقاومت تا زمانی که فلز اکسید نشده ضعیف می باشد و بتدریج که اکسید میگردد مقاومت زیادتر میگردد و پس از آنکه کاملاً اکسید شده ثابت میگردد. اندازه گیری مقاومت میتواند بوسیله جریان دائم یا متناوب انجام شود.

رابطه $R_{\text{Co}} = f(p_{\text{O}_2})$ نقطه بنقطه با اندازه گیری مقاومت اکسید کبالت در حال تعادل با فشار نسبی اکسیژن انجام میگردد.

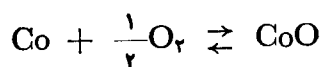
در مورد اکسید کبالت CoO و برای درجات حرارت ۹۰۰-۱۰۰۰-۱۱۰۰-۱۲۰۰ درجه سانتیگراد دسته منحنی زیر بدست آمده است.

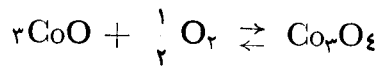


شکل ۳

۱- تعیین دامنه وجود اکسید کبالت غیر استوکیومتری :

این منحنیها که از ۹۰۰°C بدست می آیند تمام دامنه وجود CoO را می پوشانند حد فشار جزئی اکسیژن p_{O_2} بوسیله دو تعادل زیر شناخته شده است.





با استفاده از این روش دامنه وجود فاز غیر استوکیومتری یک مشخص می‌گردد.
 ۲- شیب منفی این منحنیها تأیید می‌کنند که اکسید کبالت یک نیمه هادی از نوع مثبت (p) میباشد
 بنابراین بر طبق این روش نیمه هادیها قابل اندازه گیری بوده و نوع آنها مشخص می‌گردد.
 تغییرات این منحنیها شامل قانون ذیل است:

$$\text{Log } R_{\text{Co}} = a \text{ Log } p\text{O}_2 + b (\text{Log } p\text{O}_2)^2 + C$$

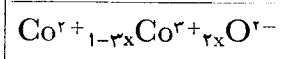
a و b دو مقدار مشخص می‌باشند که با درجه حرارت تغییر می‌کنند. برای فشار اکسیژن مساوی یک اتمسفر است و تابعی از روش آزمایش بوده و با بعد سیم مربوط میباشد.
 برای فشارهای کوچکتر از 10^{-2} اتمسفر دوترم معادله قابل صرف نظر کردن می‌باشد و از آنجا:

$$\text{Log } R_{\text{CoO}} = A(p\text{O}_2)^n$$

مقدار n برای درجات حرارت 1200°C تا 900°C چنین است.

$$\left. \begin{array}{l} n_{1200} = -0.26 \\ n_{900} = -0.27 \end{array} \right\} \rightarrow R_{\text{CoO}} = A p\text{O}_2^{-\frac{1}{4}}$$

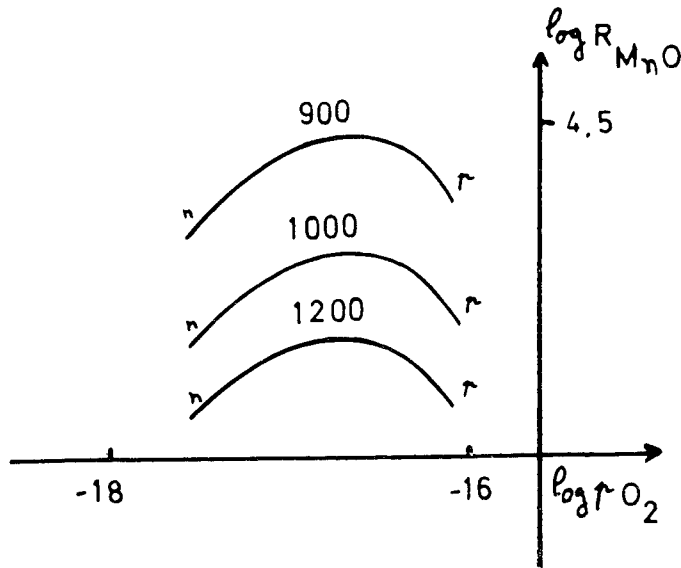
این روش اجازه اندازه گیری فشار جزئی اکسیژن را نیز میدهد و کافی است که سیمی از اکسید کبالت CaO در مخلوط مورد آزمایش قرار گرفته و مقاومت آن مشخص گردد.
 فرمول معرفی شده برای اکسید کبالت چنین است:



منحنیهای ایزوترم برای اکسیدهای NiO و Cu₂O مشابه اکسید کبالت میباشد و نیمه هادیهای از نوع مثبت می‌باشند.

برای اکسیدهایی که بصورت پودر می‌باشند آنها را بر روی سوپرتی از خمیر گلوئید با بعد 3.0×8 میلیمتر آورده و سپس توسط یک سیم پلاتین که بوسیله سیلیس عایق شده است بجریان برق متصل می‌گردد. روش کار اینست که پودر اکسید را در لابلای طبقات خمیر گلوئید نهاده ابتدا آنرا در 500°C درجه بملایمت حرارت میدهند تا خشک شود و سپس حرارت را به 1200°C درجه رسانیده و توسط frittage گلوئید را میسوزانند ضمناً مقاومت را کنترل می‌کنند. این عمل را در فشار اکسیژن مناسب انجام میدهند و نبایستی محیط احیاء کننده باشد و قتیکه مقاومت ثابت گردید عمل فریتاژ تمام شده و اکسید آماده اندازه گیری می‌باشد.

مطالعه اکسید منگنز (MnO) که از احیای اکسالات منگنز $(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Mn}$ توسط تئیدرژن در اثر تکلیس بدست آمده باشد نتایج قابل توجهی داده است. فشار اکسیژن در مخلوطی از بخار $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ بررسی شده و منحنی حاصل چنین است.



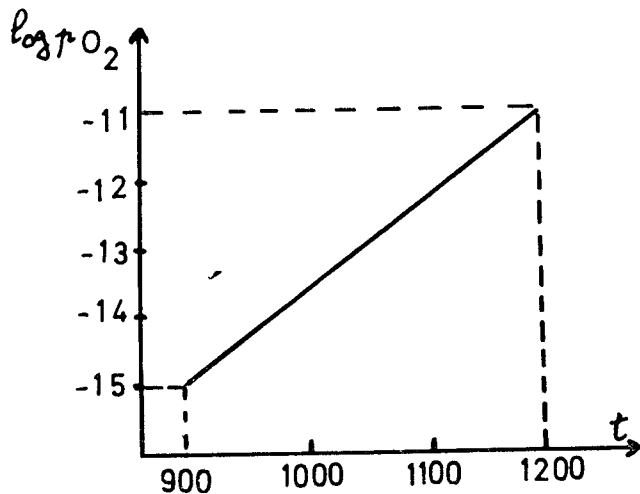
شکل ۴

بطوریکه از منحنی پیداست بر حسب pO_2 میتوان نیمه هادی اکسید منگنز از نوع مثبت و یا منفی بدست آورد .

موقعی که مقاومت اکسید زیاد شود در ابتدا نیمه هادی از نوع (n) منفی میباشد این مقاومت به ماکزیممی رسیده و سپس با اضافه شدن pO_2 مقاومت کم شده و نیمه هادی از نوع p بدست می آید . برای هر درجه حرارتی میتوان با استفاده از قانون ذیل میزان تعادل بین دو نوع اکسید را تعیین نمود .

$$\text{Log } pO_2 = 0.016 T - 29.8$$

T بر حسب درجه حرارت مطلق بوده و تغییرات فشار اکسیژن بر حسب درجه حرارت چنین میباشد .



شکل ۵

در مورد MnO با رسم مدل واکنر میتوان نیمه هادی های n و p را بررسی نمود .

برای نوع n - کاتیون اضافی در اثر ادخال Mn وجود داشته و در نتیجه دو الکترون اضافی برای هر کاتیون ادخالی وجود دارد و تغییرات هدایت بر حسب فشار اکسیژن چنین است :

$$\sigma = pO_2^{-1/6}$$

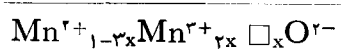
برای نوع p - این نیمه هادی در اثر lacune منگنز ($\square Mn$) نتیجه می شود و با در نظر گرفتن Mn^{++} و $\square Mn$ برای هر lacune کاتیونیک دو اتم Mn^{2+} بوجود خواهد آمد و تغییرات قانون هدایت الکتریکی مطابق فرمول زیر است :

$$\sigma = (pO_2)^{1/6}$$

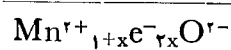
در صورتیکه \square را خنثی فرض نمائیم و بصورت $\square Mn^{++}$ در نظر بگیریم تغییرات فوق چنین خواهد شد :

$$\sigma = (pO_2)^{1/2}$$

فرمولهای دونوع اکسید غیر استوکیومتریک منگنز چنین است :



نوع p :



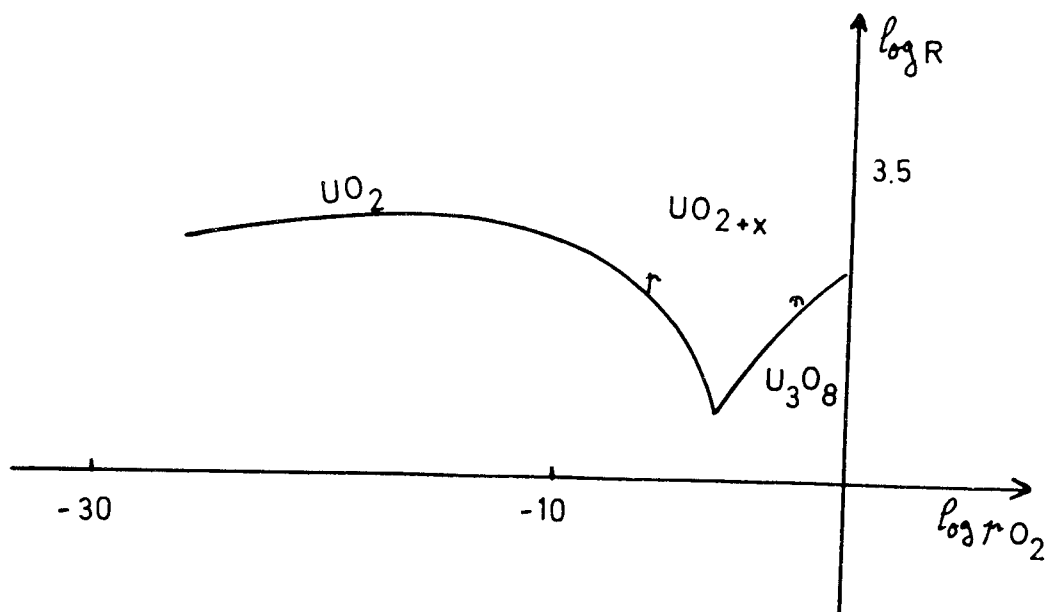
نوع n :

که x انحراف از استوکیومتری می باشد .

در مورد بی اکسید اورانیم UO_2 حالت مخصوصی وجود دارد که مشخصه تغییرات فاز سیستم میباشد .

این اکسید بین ۸۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد مطالعه شده و منحنی ذیل در این فاصله حرارتی

قابل استفاده میباشد .



شکل ۶

برای فشار اکسیژن کمتر از 10^{-2} اتمسفر ($pO_2 < 10^{-2}$) مقاومت تغییر نمی کند و اکسید دارای فرمول استوکیومتری یک می باشد.

این منحنی اجازه شناسائی دامنه وجود اکسیدهای غیراستوکیومتری یک و نوع نیمه هادی های حاصل و همچنین اکسید استوکیومتری یک را می دهد.

بعضی از ترکیبات غیراستوکیومتری کسه نیمه هادی ها را تشکیل میدهند در تهیه ترانزیستورها نقش اساسی را داشته و مصارف صنعتی آنها روزافزون می باشد.

همچنین در بین ترکیبات غیراستوکیومتری یک برنزه های تنگستن را باید نام برد که دارای مصارف صنعتی قابل توجه می باشد.

منابع استفاده

بطوریکه در شماره قبل اشاره شد منابع استفاده چنین است :

۱- چهار جلد کتاب A.H. Cottrell—2nd. London· Arnold

۲- گزارش کنفرانسهای کنگره بین المللی شیمی سال ۱۹۶۳ چاپ امریکا

۳- یادداشت های آقایان پروفیسور Colong و پروفیسور Frondlish استادان محترم دانشکده علوم

پاریس در خصوص شیمی جامدات.