



دانشگاه گیلان
دانشکده شیمی
گروه شیمی معدنی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان:

سنتز و مطالعه نانو کریستال های استانات بیسموت پیروکلر دوپه شده با
برخی از عناصر لانتانیدی به روش هیدروترمال

استاد راهنما

عبدالعلی عالمی

استاد مشاور

علی اکبر خاندان

پژوهشگر

رقیه ابراهیمی کلان

اسفند

۱۳۸۶

نام خانوادگی دانشجو: ابراهیمی کلان	نام: رقیه
عنوان پایان‌نامه: سنتز و مطالعه نانو کریستالهای استانات بیسموت دوپه شده با برخی از عناصر لانتانیدی به روش هیدروترمال	
استاد راهنما: آقای دکتر عبدالعلی عالمی استاد مشاور: آقای دکتر علی اکبر خاندان	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: معدنی	دانشگاه: تبریز
تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۸۶	تعداد صفحه: ۱۰۷
کلید واژه‌ها:	
پیروکلر، نانو کریستالها ، قلع ، بیسموت ، نئودمیوم ، ساماریوم ، لانتانیوم ، هیدرو ترمال	
چکیده:	
<p>دسته ی بزرگی از اکسیدهای مختلط با فرمول عمومی $A_2B_2O_7$ متعلق به ساختار های پیروکلر بوده و دارای دامنه وسیعی از خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مفید می باشند. نانو کریستالهای اکسید پیروکلراستانات مواد بسیار مفیدی هستند که می توانند به عنوان کاتالیست ، سنسور، تصفیه کننده پساب های صنعتی و... کاربردهای مهمی را داشته باشند. نانو کریستال های $Bi_{2-x}Ln_xSn_2O_7$ ($Ln = Nd, Sm, La$) با فاز پیروکلری تحت دمای پایین $190^\circ C$ به مدت ۱۲ ساعت در محیط قلیایی تحت روش هیدرو ترمال سنتز شده اند. pH محیط واکنشی با استفاده از NaOH یک مولار در حدود ۱۱-۱۲ تنظیم می شود. ساختار و اندازه ذرات سنتز شده توسط روش پراش اشعه X (XRD) ، اسپکتروسکوپی ارتعاشی (FT-IR) و میکروسکوپ های الکترونی (SEM) (TEM) تعیین و بررسی شده است ، ذرات دارای ساختار پیروکلر با ابعاد ۱۵-۲۰ نانومتر می باشند. ابعاد سلولی آنها با استفاده از نرم افزار CELREF Version 3 تعیین گردیده است. خصوصیات نوری اکسید های سنتز شده با بهره گیری از اسپکتروسکوپی جذبی (UV-Vis) بررسی شده است.</p>	

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: بررسی منابع	
۱-۱-۱- مقدمه.....	۱
۱-۲-۱- ساختار پیروکلرها	
۱-۲-۱-۱- کریستالو گرافی پیروکلرها.....	۳
۱-۲-۲-۱- بررسی ساختار پیروکلر.....	۴
۱-۳-۱- پیروکلرهای $A_2^{3+} B_2^{4+} O_7$	۴
۱-۳-۱-۱- پیروکلرهای عناصر واسطه d ۳.....	۵
۱-۳-۲- پیروکلرهای $(3+,4+)$ عناصر واسطه d ۴.....	۵
۱-۳-۳- پیروکلرهای $(3+,4+)$ عناصر غیرواسطه گروه IVA.....	۶
۱-۳-۳-۱- پیروکلرهای استانات.....	۶
۱-۴-۱- پیروکلرهای $(2+,5+)$ $A_2^{2+} B_2^{5+} O_7$	۷
۱-۵-۱- پیرو کلرهای نقص دار.....	۸
۱-۶-۱- آرایش الکترونی و خصوصیات مغناطیسی و الکتریکی ساختارهای پیروکلر.....	۹
۱-۷-۱- جذب و نشر در پیروکلرها.....	۱۲
۱-۸-۱- اسپکتروسکوپی ارتعاشی پیروکلرها.....	۱۳
۱-۹-۱- کاربرد اکسیدهای پیروکلر.....	۱۷
۱-۹-۱-۱- مواد الکترونیکی و سرامیکها.....	۱۷

فصل سوم: بحث و نتایج

۳۳.....	۱-۳- مقدمه:
۳۳.....	۱-۱-۳- پیروکلا استانات بیسموت $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ و گونه دو په شده آن.....
۳۳.....	۲-۳- بررسی پارامترهای موثر در سنتز نمونه $(\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)$ A.....
۳۴... Bi ₂ Sn ₂ O ₇	۱-۲-۳- بررسی غلظت های مختلف واکنشگرها برای سنتز ترکیب.....
۳۷.....	۲-۲-۳- بررسی pH های مختلف برای سنتز ترکیب $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$
۴۱.....	۳-۲-۳- بررسی مدت زمان و دماهای مختلف برای سنتز ترکیب $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$
۴۶.....	۳-۳- محاسبه ابعاد سلولی با استفاده از نرم افزار cellref.....
۴۷.....	۴-۳- طیف FT-IR مربوط به ترکیب سنتز شده $(\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)$ A.....
۴۸.....	۵-۳- سنتز و بررسی $\text{Bi}_{2-\alpha}\text{Nd}_\alpha\text{Sn}_2\text{O}_7$
۴۹.....	۱-۵-۳- نمونه B $(\text{Bi}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Sn}_2\text{O}_7)$
۵۰.....	۲-۵-۳- نمونه C $(\text{Bi}_{1.2}\text{Nd}_{0.8}\text{Sn}_2\text{O}_7)$
۵۱.....	۳-۵-۳- نمونه D $(\text{BiNdSn}_2\text{O}_7)$
۵۲.....	۴-۵-۳- نمونه E $(\text{Bi}_{0.5}\text{Nd}_{1.5}\text{Sn}_2\text{O}_7)$
۵۳.....	۵-۵-۳- نمونه F $(\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)$
۵۶.....	۶-۳- طیف های FT-IR مربوط به سری ترکیبات سنتز شده $\text{Bi}_{2-\alpha}\text{Nd}_\alpha\text{Sn}_2\text{O}_7$
۶۲.....	۷-۳- سنتز و بررسی $\text{Bi}_{2-\alpha}\text{Sm}_\alpha\text{Sn}_2\text{O}_7$
۶۳.....	۱-۷-۳- نمونه G $(\text{Bi SmSn}_2\text{O}_7)$
۶۴.....	۲-۷-۳- نمونه H $(\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)$

۶۷.....	۸-۳- سنتز و بررسی $\text{Bi}_{2-\alpha}\text{La}_\alpha\text{Sn}_2\text{O}_7$
۶۸.....	۳-۸-۱- نمونه I $(\text{Bi}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Sn}_2\text{O}_7)$
۶۹.....	۳-۸-۲- نمونه J $(\text{BiLaSn}_2\text{O}_7)$
۷۲.....	۳-۹- بررسی مورفولوژی پودر های سنتز شده
۷۵.....	۳-۱۰- بررسی اندازه ذرات
۷۸.....	۳-۱۱- طیف جذبی ، نشری و باند گپ در پیرو کلر ها :
۸۱.....	۳-۱۱-۱- طیف های جذبی نمونه های $\text{Bi}_{2-\alpha}\text{Ln}_\alpha\text{Sn}_2\text{O}_7$ (Ln= Nd , Sm , La)
۹۱.....	نتیجه گیری
۹۲.....	پیشنهادات
۹۳.....	ضمیمه
۱۰۳.....	منابع

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱) هندسه منطقه ای Bi را در ساختار پیروکلر ۷
- شکل (۲-۱) دیاگرام اربیتال مولکولی ساختار پیروکلر $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ۱۰
- شکل (۳-۱) طیف جذبی برای نمونه های
- (a) $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$; (b) $\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$; (c) $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$; (d) $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ۱۲
- شکل (۴-۱) سلول واحد ساختار پیروکلر ۱۴
- شکل (۵-۱) ساختار پیروکلر $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ و الکترونهاي 5d2 ۱۷
- شکل (۶-۱) گونه های مختلف متاثر از تغییر pH ۲۲
- شکل (۱-۳) طیف XRD تحت شرایط : 190°C ، pH = 8-9 ، 12 ساعت و 0.03 M
- برای حصول نمونه قابل انتظار $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ۳۴
- شکل (۲-۳) طیف XRD تحت شرایط : 190°C ، pH = 8-9 ، 12 ساعت و 0.02 M
- برای حصول نمونه قابل انتظار $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ۳۵
- شکل (۳-۳) طیف XRD تحت شرایط : 190°C ، pH = 8-9 ، 12 ساعت و 0.01 M
- برای حصول نمونه قابل انتظار $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ۳۶
- شکل (۴-۳) طیف XRD تحت شرایط : 190°C ، pH = 9-10 ، 12 ساعت و 0.01 M
- برای حصول نمونه قابل انتظار $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ۳۸
- شکل (۵-۳) طیف XRD تحت شرایط : 190°C ، pH = 10-11 ، 12 ساعت و 0.01 M
- برای حصول نمونه قابل انتظار $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ۳۹
- شکل (۶-۳) طیف XRD تحت شرایط : 190°C ، pH = 11-12 ، 12 ساعت و 0.01 M

- ۴۰.....Bi₂ Sn₂O₇ برای حصول نمونه قابل انتظار
- شکل (۷-۳) طیف XRD تحت شرایط : 190 ° C ، pH = 12 ، 0.01 M ، و 18 ساعت
- ۴۲.....Bi₂ Sn₂O₇ برای حصول نمونه قابل انتظار
- شکل (۸-۳) طیف XRD تحت شرایط : 160 ° C ، pH = 11-12 ، 0.01M ، و 8 ساعت
- ۴۳.....Bi₂ Sn₂O₇ برای حصول نمونه قابل انتظار
- شکل (۹-۳) طیف XRD تحت شرایط : 180 ° C ، pH = 11-12 ، 0.01 M ، و 12 ساعت
- ۴۴.....Bi₂ Sn₂O₇ برای حصول نمونه قابل انتظار
- شکل (۱۰-۳) طیف XRD تحت شرایط : 190 ° C ، pH = 11-12 ، 0.01 M ، و 12 ساعت
- ۴۵.....Bi₂ Sn₂O₇ برای حصول نمونه قابل انتظار (۱۰۰۰ ° C ، ۳ h ، کلسینه شده)
- ۴۷.....A مربوط به نمونه FT-IR طیف (۱۱-۳) شکل
- ۴۹.....B مربوط به نمونه XRD طیف (۱۲-۳) شکل
- ۵۰.....C مربوط به نمونه XRD طیف (۱۳-۳) شکل
- ۵۱.....D مربوط به نمونه XRD طیف (۱۴-۳) شکل
- ۵۲.....E مربوط به نمونه XRD طیف (۱۵-۳) شکل
- ۵۳.....F مربوط به نمونه XRD طیف (۱۶-۳) شکل
- ۵۶.....B مربوط به نمونه FT-IR طیف (۱۷-۳) شکل
- ۵۷.....C مربوط به نمونه FT-IR طیف (۱۸-۳) شکل
- ۵۷.....D مربوط به نمونه FT-IR طیف (۱۹-۳) شکل
- ۵۸.....E مربوط به نمونه FT-IR طیف (۲۰-۳) شکل

- شکل (۳-۲۱) طیف FT-IR مربوط به نمونه F ۵۸
- شکل (۳-۲۲) تغییرات فرکانس ارتعاشی (A-O) ν نسبت به α ۶۱
- شکل (۳-۲۳) طیف XRD مربوط به نمونه G ۶۳
- شکل (۳-۲۴) طیف XRD مربوط به نمونه H ۶۴
- شکل (۳-۲۵) طیف FT-IR نمونه G ۶۶
- شکل (۳-۲۶) طیف FT-IR نمونه H ۶۶
- شکل (۳-۲۷) طیف XRD نمونه I ۶۸
- شکل (۳-۲۸) طیف XRD نمونه J ۶۹
- شکل (۳-۲۹) طیف FT-IR مربوط به نمونه J ۷۰
- شکل (۳-۳۰) طیف XRD و تصویر SEM نمونه $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (۱۲ pH، ۰,۰۱ M، ۱۲h و ۱۹۰۰ C) ۷۲
- شکل (۳-۳۱) طیف XRD و تصویر SEM نمونه $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (۱۲ pH، ۰,۰۱ M، ۱۲h و ۱۹۰۰ C) ۷۳
- شکل (۳-۳۲) طیف XRD و تصویر SEM نمونه $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (۱۲ pH، ۰,۰۱ M، ۱۲h و ۱۹۰۰ C) ۷۴
- شکل (۳-۳۳) تصاویر TEM نمونه سنتز شده $\text{Bi}_{0.5}\text{Nd}_{1.5}\text{Sn}_2\text{O}_7$ در شرایط بهینه هیدروترمال ۷۶
- شکل (۳-۳۴) تصویر SADE نمونه سنتز شده $\text{Bi}_{0.5}\text{Nd}_{1.5}\text{Sn}_2\text{O}_7$ در شرایط بهینه هیدروترمال ۷۷
- شکل (۳-۳۵) الگوی EDX حاصل از تصاویر TEM نمونه سنتز شده $\text{Bi}_{0.5}\text{Nd}_{1.5}\text{Sn}_2\text{O}_7$ در شرایط بهینه هیدروترمال ۷۷

- شکل (۳-۳۶) ارییتال مولکولی SnO_6 ۷۸
- شکل (۳-۳۷) طیف جذبی برخی از ترکیبات پیرو کلر..... ۷۹
- شکل (۳-۳۸) طیف جذبی نمونه A ($\text{Bi}_2 \text{Sn}_2\text{O}_7$)..... ۸۱
- شکل (۳-۳۹) طیف جذبی نمونه B..... ۸۲
- شکل (۳-۴۰) طیف جذبی نمونه C..... ۸۲
- شکل (۳-۴۱) طیف جذبی نمونه D..... ۸۳
- شکل (۳-۴۲) طیف جذبی نمونه E..... ۸۳
- شکل (۳-۴۳) طیف جذبی نمونه F..... ۸۴
- شکل (۳-۴۴) نحوه بدست آوردن لبه جذب..... ۸۵
- شکل (۳-۴۵) طیف جذبی نمونه G..... ۸۶
- شکل (۳-۴۶) طیف جذبی نمونه H..... ۸۷
- شکل (۳-۴۷) طیف جذبی نمونه I..... ۸۸
- شکل (۳-۴۸) طیف جذبی نمونه J..... ۸۸

فهرست جداول

- جدول (۱ - ۱) مختصات تقارنی برای مراکز ناحیه‌ای IR و رامان..... ۱۵
- جدول (۲-۱) نیروهای بین پیوندی پیروکلر $Ln_2Sn_2O_7$ ۱۶
- جدول (۱-۲) مواد مورد استفاده..... ۲۵
- جدول (۲-۲) مقدار مواد و ترکیبات استفاده شده جهت سنتز $Bi_{2-a}Nd_aSn_2O_7$ ۲۹
- جدول (۳-۲) مقدار مواد و ترکیبات استفاده شده جهت سنتز $Bi_{2-a}Sm_aSn_2O_7$ ۳۰
- جدول (۴-۲) مقدار مواد و ترکیبات استفاده شده جهت سنتز $Bi_{2-a}La_aSn_2O_7$ ۳۱
- جدول (۱-۳) مقادیر Nd دوپه شده بجای Bi..... ۴۸
- جدول (۲-۳) مقادیر 2θ مشاهده شده در نمونه B و مقایسه آن‌ها با نمونه دوپه نشده..... ۴۹
- جدول (۳-۳) مقادیر 2θ مشاهده شده در نمونه C و مقایسه آن‌ها با نمونه دوپه نشده..... ۵۰
- جدول (۴-۳) مقادیر 2θ مشاهده شده در نمونه D و مقایسه آن‌ها با نمونه دوپه نشده..... ۵۱
- جدول (۵-۳) مقادیر 2θ مشاهده شده در نمونه E و مقایسه آن‌ها با نمونه دوپه نشده..... ۵۲
- جدول (۶-۳) مقادیر 2θ مشاهده شده در نمونه F و مقایسه آن‌ها با نمونه دوپه نشده..... ۵۳
- جدول (۷-۳) میزان جابجایی 2θ نمونه‌های سنتز شده سری ترکیبات A-F..... ۵۴
- جدول (۸-۳) ابعاد سلول واحد نمونه‌های سنتز شده سری ترکیبات A-F..... ۵۴
- جدول (۹-۳) فرمول‌های تجربی ترکیبات B, C, D, E..... ۵۵
- جدول (۱۰-۳) باند ارتعاشی A-O نسبت به α های مختلف
- ترکیبات سنتز شده $Bi_{2-a}Nd_aSn_2O_7$ ۶۱
- جدول (۱۱-۳) مقادیر Sm دوپه شده بجای Bi..... ۶۲

- جدول (۱۲-۳) مقادیر 2θ مشاهده شده در نمونه G و مقایسه آن ها با نمونه دوپه نشده... ۶۳
- جدول (۱۳-۳) مقادیر 2θ مشاهده شده در نمونه H و مقایسه آن ها با نمونه دوپه نشده..... ۶۴
- جدول (۱۴-۳) میزان جابجایی 2θ نمونه های سنتز شده سری ترکیبات A,G,H..... ۶۵
- جدول (۱۵-۳) ابعاد سلول واحد نمونه های سنتز شده سری ترکیبات A,G,H..... ۶۵
- جدول (۱۶-۳) مقادیر La دوپه شده بجای Bi..... ۶۷
- جدول (۱۷-۳) مقادیر 2θ مشاهده شده در نمونه I و مقایسه آن ها با نمونه دوپه نشده..... ۶۸
- جدول (۱۸-۳) مقادیر 2θ مشاهده شده در نمونه J و مقایسه آن ها با نمونه دوپه نشده..... ۶۹
- جدول (۱۹-۳) ابعاد سلول واحد نمونه های سنتز شده سری ترکیبات ۷۰
- جدول (۲۰-۳) انرژی های باند گپ برای نمونه های شده A-F..... ۸۶
- جدول (۲۱-۳) انرژی های باند گپ برای نمونه های شده G, H..... ۸۷
- جدول (۲۲-۳) انرژی های باند گپ برای نمونه های شده I, J..... ۸۹

۱-۱- مقدمه :

اکسیدهای فلزی گروه بسیار بزرگی از ترکیبات شیمیایی را به خود اختصاص داده‌اند که در این میان اکسید فلزات سه تایی با فرمول عمومی $A_2B_2O_7$ (A و B فلز) دسته‌ای از فازهای هم ساختار با پیرو کلر معدنی (کانی معدنی) $(NaCa)(NbTa)O_6F/OH$ را نمایش می‌دهند. این کانی معدنی که پیرو کلر^۱ نامیده میشود در سال ۱۹۵۰ به طور همزمان در برزیل و کانادا کشف شد و بعد از این کشف، کانی پیرو کلر به عنوان منبع جدیدی برای استخراج عنصر ۴۱ جدول تناوبی یعنی نئوبوم، مورد استفاده قرار گرفت. نام این اکسید معدنی برگرفته از دو کلمه یونانی پیرو^۲ به معنی آتش و کلر^۳ به معنی سبز می‌باشد بر اساس این واقعیت که شعله این کانی به رنگ سبز نمایان می‌شود. این کانی

اسیدی به رنگهای قهوه‌ای، زرد مایل به قهوه‌ای، رزشکی، نارنجی و سیاه یافت می‌شوند [۱,۲]

دسته‌ای از ترکیبات شیمیایی که فرمول عمومی مشابه با این کانی دارند با نام ساختارهای پیروکلر طبقه بندی می‌شوند. این ترکیبات در حدود ۱۵۰ عدد می‌باشند که اکثراً به طور طبیعی یونی و مکعبی می‌باشند عموماً A, B فلزاتی می‌باشند که به ترتیب در حالت اکسایش III, IV, و یا II, V می‌باشند. همچنین احتمالات دیگری نیز برای حصول تعادل بار وجود دارد که نتیجه آن اکسیدهای مختلط غیراستوکیومتری و نیز پیروکلرهای نقص دار (نقص از نوع حفره) می‌باشد.

ساختارهای کریستالی نقص دار می‌تواند به صورتی باشد که یونهای O و A در اثر جابه جایی به نواحی مرکزی انتقال یابند که در این حالت مهاجرت کاتیون به داخل جامد آسان تر می‌باشد پس زمانی که نسبت شعاع‌های یونی و خنثائیت بار تامین گردد گونه‌های مختلفی می‌توانند در موقعیت

¹ Pyrochlore
² pyro
³ chlore

کاتیونی A , B و همچنین موقعیت آنیون O قرار گیرد، از دیدگاه، پایداری شیمیایی فازهای پیروکسر مربوط به نسبت شعاع‌های A به B می‌باشد. در حالت کلی فاز پیروکسر تا نسبت $r_A : r_B = 1.8$ پایدار می‌باشد [۳-۸].

عنصر B می‌تواند یکی از فلزات واسطه با حالات اکسایش مختلف و یا یکی از فلزات واسطه داخلی باشد در حالی که عنصر A می‌تواند یک عنصر خاکی کمیاب (لانتانیدی) و یا یک عنصر با جفت الکترون تنهایی بی اثر باشد بنابراین طبیعت الکتریکی این ترکیبات می‌تواند در محدوده وسیعی از عایق‌های بسیار قوی و نیمه هادی‌ها تا رفتار فلزی متغیر باشد و در تعداد اندکی از ترکیبات هم خصوصیات انتقالی نیمه هادی به فلز مشاهده می‌شود [۳].

بسیاری از فازها هنگامی که عناصر A , B در بالاترین حالت اکسایش خود هستند رفتارهای جالب دی الکتریکی ، پیزو و فروالکتریکی را از خود نشان می‌دهند. زمانی که عنصر واسطه d^3 به جای یون B و یا یک خاکی کمیاب در جایگاه یون A قرار گیرد، رفتاری از یک پارامغناطیس ساده تا یک فرومغناطیس یا آنتی فرومغناطیسی را در دمای ۷۷ کلوین و یا پایین تر از آن می‌توان انتظار داشت [۳,۹]. بسیاری از پیروکسرها زمانی که شامل عناصر لانتانیدی می‌باشند رفتار فلورسانسی و فسفرسانسی از خود نشان می‌دهند و در برخی مواقع می‌توانند در لیزرها به کار گرفته شوند [۶,۱۰].

۱-۲- ساختار پیروکلرها

۱-۲-۱- کریستالوگرافی پیروکلرها

فرمول عمومی برای اکسیدهای پیروکلر می‌تواند به صورت $A_2B_2O_6O'$ با چهار نوع اتم مختلف از نظر کریستالوگرافی نوشته شود. گروه فضایی برای ساختار پیروکلر ایده آل $Fd\bar{3}m$ می‌باشد و در هر سلول واحد هشت مولکول وجود دارد ($Z = 8$)، ساختار شامل دو نوع کاتیون می‌باشد که به صورت چند گوشه کوردینه شده‌اند. کاتیون A (معمولاً با شعاع حدود $1A^\circ$) هشت کوردینه می‌باشد و در داخل مکعب انحراف یافته قرار گرفته است. کاتیون کوچکتر B (با شعاع یونی حدود $0.6A^\circ$) شش کوردینه می‌باشد. و در داخل ضد منشور مثلثی قرار گرفته است و شش آنیون با فاصله مساوی از یون مرکزی جای گرفته‌اند.

ساختار کاملاً متقارن پیروکلر فقط یک پارامتر کوردیناسیونی متغیر (پارامتر X اکسیژن O) دارد، مقدار مجهول پارامتر X اکسیژن می‌تواند با روش X-ray و یا آنالیز ساختاری نوترونی تعیین گردد. در بسیاری از موارد داده‌های اشعه X پودری از طریق شدت‌های مشاهده شده بدست می‌آید در حالی که در بقیه موارد مقدار پارامتر X از طریق ثابت شبکه و فاصله پیوندهایی که در شکل ساختار کریستال موجود است یافته می‌شود اگر چه بسیاری از ترکیبات پیروکلر در ساختار مکعبی کریستالیزه می‌شوند ولی در موارد اندکی انحراف از تقارن مکعبی به حالت تتراگونالی، رو مبوهدرال و تری کلینیک بایستی مورد توجه قرار گیرد. کوتاه ترین فاصله در پیوندهای A-O, B-O در پیروکلرها به ترتیب نزدیک به میانگین طول پیوند در اکسیدهای دو تایی و سه تایی با میدان هشت و شش کوردینه می‌باشد [۱۱-۱۳].

۱-۲-۲- بررسی ساختار پیروکلر

ساختار پیروکلرها تحت چندین روش مختلف بررسی می‌گردد، روشهای مختلف وابسته به تغییر شکل کوردیناسیون پلی هدرن در پیرامون کاتیونهای A ، B با پارامتر X اکسیژن می‌باشد. در برخی موارد پیروکلرها به عنوان یک ساختار شبکه‌ای از اکتاهدرالهای BO_6 که از گوشه‌ها به هم وصل شده‌اند بررسی می‌شوند. در این حالت اتم A به صورت ۸ کوردینه در داخل یک هگزاگونال قرار گرفته است (متصل به ۶ یون اکسیژن حاصل از اکتاهدرالهای BO_6 و ۲ اتم اکسیژن O') (AO_6O_2').

در برخی دیگر بر پایه یک آنیون که گویای سلول واحد فلوریت می‌باشد، مطرح شده است کاتیون های A, B در شبکه F.C.C قرار گرفته اند و آنیون ها سه نوع حفره چهاروجهی را پر کرده اند، مانند ساختار فلوریت که CaF_2 که اتم های Ca شبکه F.C.C را به وجود آورده اند و اتم های F حفره های چهار وجهی را اشغال نموده اند. و در اکثر مواقع بررسی شامل نفوذ شبکه‌هایی از اکتاهدرال با انحراف رومبوهدرالی BO_6 است که پارامتر X اکسیژن شکل اکتاهدرال را تعیین می‌کند، و زمانی که $X=0.3125$ باشد ساختار بدون انحراف می‌باشد و زنجیره‌های A_2O' و یا تتراهدرالهای A_4, B_4 با قرارگیری اکسیژن در داخل و یا خارج آن می‌باشد [۱۵-۱۳]. به هر حال هیچ کدام از این توضیحات به تنهایی قادر به شفاف سازی ساختار این ترکیبات نمی‌باشد.

۱-۳- پیروکلرهای $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$

بسیاری از اکسیدهای پیروکلر شناخته شده از نوع $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$ می‌باشد این گستردگی به خاطر فراوانی کاتیونهای A^{3+} ، B^{4+} می‌باشد که شعاع یونی آن‌ها مساعد برای تشکیل ساختار

پیروکلر پایدار می‌باشد. یون A^{3+} می‌تواند یک فلز خاکی کمیاب یا یکی از عناصر Tl, Bi, Y, Sc و B^{3+} می‌تواند یک فلز واسطه و یا یکی از عناصر گروه IV A باشد.

۱-۳-۱- پیروکلرهای عناصر واسطه ۳d

از بین عناصر واسطه ۳d فقط چهار عنصر Mn, Cr, V, Ti : B فازهای پیروکلر $(3+,4+)$ تشکیل می‌دهند. تیتانات و وانادات در فشارهای متعارفی تشکیل می‌شوند ولی برای تشکیل پیروکلر Mn, Cr فشارهای بالایی مورد نیاز است.

۱-۳-۲- پیروکلرهای عناصر واسطه ۴d

در بین عناصر واسطه ۴d عناصر Pd, Ru, Tc, Mo, Zr فاز پیروکلر را تشکیل می‌دهد که تشکیل آنها مستلزم فشارهای بالایی می‌باشد.

این ترکیبات در دمای عادی پایدار می‌باشند و پایداری خوبی در دمای بالاتر از $1500^{\circ}C$ ندارند و یک انتقال از حالت منظم به حالت بدون نظم در ساختار فلوریت نقص دار پیروکلرها مشاهده می‌شود و دمای انتقالی T_t بسته به یون A می‌باشد و زمانی که La در این جایگاه قرار می‌گیرد انتقال فازی صورت نمی‌گیرد و در مورد Nd دما $2300^{\circ}C$ برای Sm $2300^{\circ}C$ و برای Cd $2000^{\circ}C$ می‌باشد.

پیروکلرهای مولیبدات $Ln_2Mo_2O_7$ به آسانی به صورت پلی کریستالهایی از واکنش Ln_2O_3 با MoO_2 بدست می‌آید. این ترکیب در $4.2K$ پارامغناطیس می‌باشد.

ترکیبات $A_2Rn_2O_7$ ($A = Pr \rightarrow Lu, or Y, Bi, T$)، موجود می‌باشند و مطالعاتی بر روی آنها انجام گرفته است. رنگ این ترکیبات سیاه یا سیاه - آبی می‌باشند و به آسانی می‌توانند با فرآیند حالت جامد در فشار متعارفی تهیه گردند تک کریستالهای این ترکیبات می‌توانند تحت روش هیدروترمال سنتز شوند.

۱-۳-۳-۱ پیروکلرهای (3+,4+) عناصر غیرواسطه گروه IVA

در بین عناصر غیرواسطه گروه IV A فلزات Pb, Sn, Ce, Si برای تشکیل فازهای پیروکلر مناسب می‌باشند استاناتهای خاکی‌های کمیاب $Ln_2Sn_2O_7$ در سری مخلوطی که ($A = La \rightarrow Lu, Y$) موجود می‌باشد و در فشار ۱ atm قابل سنتز می‌باشند. بقیه پیروکلرها با $B = Si, Ge, Pb$ در فشار و دماهای بالا قابل تهیه می‌باشند.

این شرایط سخت به خاطر نفوذ اجباری Ge, Si به میدان کوردیناسیون هشت وجهی در فشار بالا (زیرا برای ایجاد کوردیناسیون هشت وجهی با Ge, Si به فشار زیادی احتیاج است) می‌باشد و در مورد $La_2Pb_2O_7$ بایستی شرایط لازم برای پایداری حالت اکسایش سرب (4+) تامین گردد [۱۶].

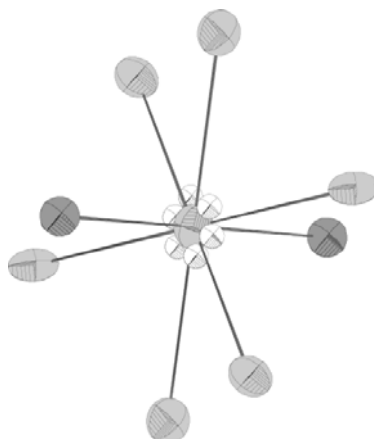
۱-۳-۳-۱ پیروکلرهای استانات :

پیروکلرهای استانات $Ln_2Sn_2O_7$ ($Ln = La \rightarrow Lu, y$) به صورت گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. پیروکلر استانات بیسموت $Bi_2Sn_2O_7$ را می‌توان در دمای اتاق جزء ساختارهای انحراف یافته پیروکلرها دانست. پیروکلر ایده‌آل $Bi_2Sn_2O_7$ در دمای بالای $680^\circ C$ موجود می‌باشند (فرم γ) که سلول تتراگونالی را نمایان می‌سازد [۳, ۱۷, ۱۸].

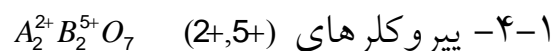
فاز میانی $\beta - Bi_2Sn_2O_7$ به صورت سلول شبکه با وجوه پر معرفی می‌گردد. یافته‌های کریستالوگرافی در دمای اتاق حضور دو فاز α, β را اثبات می‌کند.

از نظر سنتیکی انتقال فاز $\alpha \rightarrow \beta$ مرتبه اول و انتقال فاز $\beta \rightarrow \gamma$ مرتبه دوم می‌باشد ناخالصی‌ها و جایگزینهای جایگاه Bi همیشه باعث می‌شود که فرم β در دمای اتاق پایدار شود $Bi_2Sn_2O_7$ در دماهای بالاتر از $1200^\circ C$ تخریب می‌شود [۷].

شکل (۱-۱) هندسه منطقه ای Bi را در ساختار پیرو کلر نشان می‌دهد [۱۵].



شکل (۱-۱). هندسه منطقه ای Bi را در ساختار پیرو کلر



این نوع پیروکلرها نسبت به پیروکلرهای $(3+, 4+)$ گستردگی کمتری دارند که این عدم فراوانی می-

تواند به علت کم بودن کاتیون‌های A^{2+}, B^{5+} مناسب باشد [۱۶].

۱-۵- پیرو کلرهای نقص دار

اگرچه دسته ی بزرگی از ترکیبات با فرمول عمومی ABO_3 در ساختار پروسکیت کربستالیزه می-شوند ولی یافته‌های تجربی نشان می‌دهد که برخی از این ترکیبات متعلق به ساختارهای پیروکلر نقص دار می‌باشند. تعداد نسبتاً کمی از ترکیبات $A_2B_2O_6$ متعلق به دسته‌ای از پیروکلرها می‌باشد که فرمول عمومی آنها شبیه پروسکیت است و این ترکیبات زمانی به وجود می‌آیند که A و B یونهای نرم و کمترالکترونگاتیو باشند و در این حالت پیوندهای $A-O$, $B-O$ کاملاً کووالان هستند. یک ساختار پیروکلر نرمال به صورت $A_2B_2O_7$ می‌باشد در حالی که در ساختار پیروکلرهای نقص دار حفره‌های آنیونی و کاتیونی در شبکه موجود می‌باشند و ساختار $A_2B_2O_6O'$ می‌تواند یک حفره در جایگاه O' یا A را متحمل شود تا فازهای (AB_2O_6) و $(ABO_3)A_2B_2O_6$ را به وجود آورد [۱۶,۱۹-۲۱].

در ساختار پیروکلرهای ایده‌آلی اتم A می‌تواند از جایگاه خود خارج شده در سایتهای دیگر قرار گیرد که این باعث می‌شود تقارن بالای $Fd3m$ ساختار پیروکلریک تغییر اصلاح شده‌ای را پذیرا شود برای مثال در $Bi_2Ti_2O_7$ اتم‌های Bi می‌توانند جایگاه خود را ترک کرده و در سایت دیگری قرار گیرند [۷].

در برخی از سیستم‌های پیروکلر ،کاتیونهای سایت A مازاد بوده و در تعدادی از جایگاههای کاتیون B قرار می‌گیرند. از آنجایی که ثابت شبکه این ترکیبات بر اثر این نقص افزایش می‌یابد عبارت منبسط شدن برای این مواد به کاربرده می‌شود.در برخی از کارهای پژوهشی عناصری مانند F و N در جایگاه آنیون های اکسیدی قرار می‌گیرد.