

دراسة بعض الخواص البنيوية والاستقرار الحراري للمركب

الكهروانضغاطي $Al_{1-x}Fe_xPO_4$

د. عفيف برهوم*

د. علي درويشو**

علي درويش***

(تاريخ الإيداع 17 / 11 / 2019. قُبِلَ للنشر في 11 / 2 / 2020)

□ ملخص □

قمنا في هذا البحث بتحضير مجموعة من العينات من المركب الكهروانضغاطي $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ بنسب خلط تتراوح بين $x = (0, 0.4, 0.8, 1)$ وتكليسها عند درجة حرارة $700^\circ C$ لمدة $24h$ بطريقة تفاعل المحلول الصلب، حيث تبين أن هذه المركبات تتبلور وفق البنية $\alpha - quartz$ عند شروط التحضير المذكورة. وبهدف دراسة التغيرات البنيوية والاستقرار الحراري لمساحيق هذه المركبات بدلالة نسب الخلط أجرينا انعراج الأشعة السينية XRD عن المساحيق والتحليل الحراري التفاضلي DTA . بينت دراسة مخططات XRD أن تشكل المحلول الصلبين المركبين $AlPO_4$ و $FePO_4$ يتم عبر انحلال أيونات Fe^{3+} في بنية $AlPO_4$ ، مرفقة بانتقال طوري إلى الطور $\beta - quartz$ عند درجات حرارة $(920 - 940)^\circ C$ من أجل النسبتين $x = (0.4, 0.8)$ على الترتيب. علاوة على ذلك قمنا بدراسة التغيرات في أطوال الروابط الكيميائية بتابعة نسب الخلط وتأثيرها على بنية هذه المركبات باستخدام مختلف طرائق التحليل الطيفي، الأشعة تحت الحمراء $FTIR$ ، الأشعة السينية XRD والتحليل الحراري التفاضلي DTA ، حيث وجدنا أن الاستقرار الحراري ودرجة حرارة الانتقال الطوري للمركبات المحضرة من أجل النسبتين $x = (0.4, 0.8)$ تكون أعلى منها من أجل كل من $AlPO_4$ و $FePO_4$ على حدة.

الكلمات المفتاحية: كهروانضغاطية، انتقال طوري، الطريقة السيراميكية، الاستقرار الحراري، $\alpha - quartz$ ، $M^{III}X^VO_4$

*أستاذ -جامعة تشرين - كلية العلوم - قسم الفيزياء - اللاذقية- سورية

** أستاذ مساعد - جامعة تشرين - كلية العلوم - قسم الفيزياء - اللاذقية- سورية

*** طالب ماجستير - جامعة تشرين - كلية العلوم - قسم الفيزياء - اللاذقية - سورية

studying some structural properties and thermal stability of the piezoelectric material $Al_{1-x}Fe_xPO_4$

Dr. Afif Barhoum*

Dr. Ali Darwicho**

Ali Darwich***

(Received 17 / 11 / 2019. Accepted 11 / 2 / 2020)

□ ABSTRACT □

A series of samples of the piezoelectric compositions $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ with $x = (0, 0.4, 0.8, 1)$ calcined at temperature of 700°C for 24h have been synthesized by the solid-solutions method. The compositions are crystallized as α – quartz structure under the preparation conditions. The structural changes and thermal stability as a function of the ratio x were investigated by using X-ray powder diffraction XRD and differential thermal analysis DTA. The study of XRD spectrum showed that the solid solution formation between $FePO_4$ and $AlPO_4$, takes place by incorporation of Fe^{3+} ions into the $AlPO_4$ structure. This solid solution formation is accompanied with a phase transformation to β – quartz phase at the temperatures $(920 - 940)^\circ\text{C}$ for the ratios $x = (0.4 - 0.8)$ respectively. The changes in the chemical bond lengths and their effects on the structure of these compositions were studied using different methods of spectral analysis; the spectra of FTIR, XRD, and DTA as a function of x . Thermal stability and phase transition temperature of the two samples prepared has been found to be higher for the ratios $x = (0.4, 0.8)$ than for each of the $AlPO_4$ and $FePO_4$.

Keywords: Piezoelectricity, Phase Transition, Ceramic method, Thermal stability, $M^{III}X^V O_4$, α – quartz.

* Prof. Physics Department- Tishreen University- Lattakia – Syria

** Assistant Prof. Physics Department- Tishreen University- Lattakia – Syria

*** MA Student - Tishreen University- Lattakia – Syria

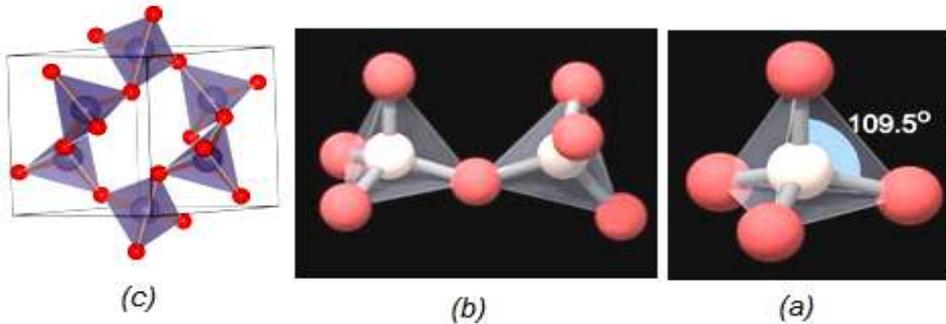
مقدمة:

تحظى المواد المتبلورة وفق البنية α - quartz بأهمية كبيرة بفضل خواصها الكهروانضغاطية بالإضافة لمادة quartz نفسها.

يوجد في الوقت الحاضر العديد من البلورات التي تتمتع بتناظر المجموعة الفراغية 32 مثل مركبات السيليكات، الفوسفات، الموليبيدات والتتغستات وهي معروفة بأن لها بنية رباعيات وجوه مترابطة، ويجري إنمائها باستخدام طريقة المحاليل المائية [1,2] Hydrothermal.

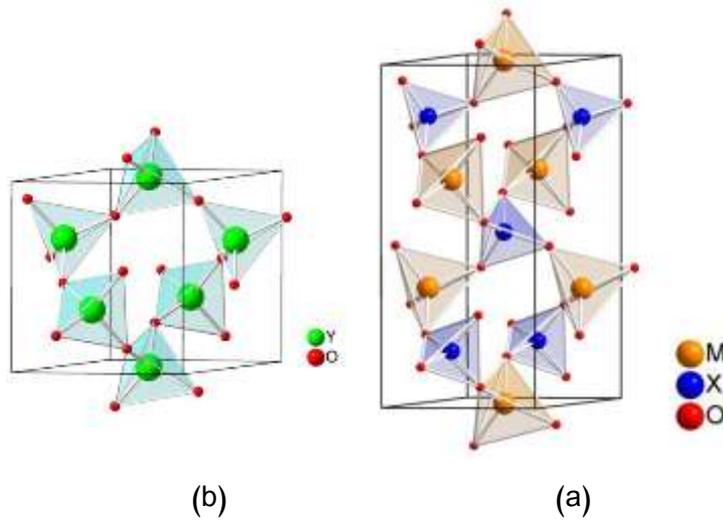
إن الاستقرار الطوري في مركبات السيليكون هام جداً من أجل علوم المواد والأرض، الكيمياء وفيزياء الجسم الصلب. وانطلاقاً من هذه الأهمية تمت دراسة المواد المماثلة لمركبات السيليكون مثل (PO_4 , BeF_2 , GeO_2 ، وعائلة المركبات $M^{III}X^VO_4$ حيث $M=B, Al, Ga, Fe$ و $X=P, As, \dots$) حيث تزودنا المركبات السابقة بنماذج متعددة لـ SiO_2 ومواد جديدة ذات خصائص مختلفة من حيث جهدها الكهربائي تفيد في تطبيقات تقانية متنوعة (الزجاج، المجاويات الكهروانضغاطية للمركبات المتبلورة وفق الطور α - quartz وغيرها) [3,4].

يتميز الكوارتز SiO_2 بترتيب بنيوي تترايط فيه رباعيات الوجوه SiO_4 مع بعضها عبر ذرات الأكسجين في الزوايا مشكلةً شبكة ثلاثية الأبعاد الشكل (1).



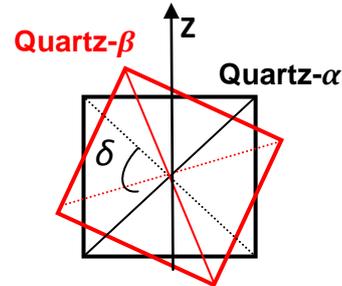
الشكل (1): بنية الكوارتز: (a) رباعي السطوح SiO_4 ، (b) ارتباط رباعي سطوح عبر ذرة الأكسجين، (c) انتظام رباعيات السطوح في البنية البلورية حول محور التناظر.

يخضع SiO_2 اعتماداً على درجة الحرارة لعدة انتقالات طورية لتشكيل بنى الكوارتز، التريديميت (tridymite)، والكريستوباليت (cristobalite)، بالإضافة إلى عدة انتقالات طورية بينية في الأشكال متعددة التبلور (polymorph). ويشكل مشابه يتبلور العديد من مركبات فوسفات الأيونات الثلاثية التكافؤ تتبلور وفق عدة بنى مشابهة لبنى مركبات السيليكات [2,5]. فمثلاً إن البنية البلورية لمركبي $AlPO_4$ و $GaPO_4$ مشابهة بشكل رئيسي لبنية SiO_2 ماعدا ترتيب أيونات الفوسفور P والأيونات Al^{3+} و Ga^{3+} ، الشكل (2). الأمر الذي يقود إلى عمليات تناظر مختلفة في مركبات الفوسفات بالمقارنة مع SiO_2 [2].



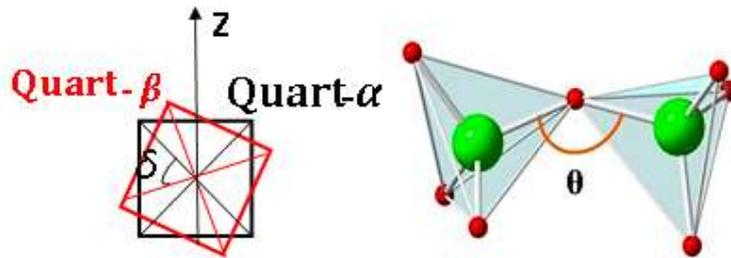
الشكل (2): مقارنة بين البنيتين: (a) MXO_4 و (b) YO_2 [6]

لقد وجد أن طور (cristobalite) وبنية الكوارتز في المركبات $AlPO_4$ و $GaPO_4$ أو SiO_2 تتحول إلى شبكة معينة قائمة (orthorhombic) مع تحول (المواقع في رباعي الوجوه tetrahedral coordination) للأيونات Al^{3+} ، Ga^{3+} و Si^{4+} إلى (مواقع في ثماني الوجوه octahedral coordination) تحت ضغط مرتفع. وأن جميع هذه المركبات تُظهر أثراً رجعياً عند إزالة الضغط. كما أن تغير العدد التساندي (coordination number) المصطحب بضغط مرتفع ينعكس بتناقص حجم وحدة الخلية، وغالباً ما تنخفض في درجة الحرارة عند تشكل الأطوار عالية الضغط، وتؤدي العمليتان إلى انخفاض في حجم وحدة الخلية. أظهرت الأبحاث الأولى لمخططات الانعراج في درجات الحرارة المنخفضة على الكوارتز من النوع $GaPO_4$ انخفاضاً منتظماً في حجم وحدة الخلية عند انخفاض درجة الحرارة، لكن دون ملاحظة أي تحولات طورية مرافقة لأي تعديلات في الضغط العالي [5].



إن أكثر المركبات الكهروانضغاطية التي تحظى حالياً بالاهتمام هي عائلة المركبات $M^{III}X^VO_4$. تتبلور هذه المركبات وفق نفس البنية α - quartz في المجموعة الفراغية $P3_121$ (أو $P3_221$) وهي عبارة عن بنية سداسية تحوي محور تناظر حلزونيّاً من المرتبة الثالثة ذا دوران يساري (أو يميني) لجزيئات RO_2 (حيث R تمثل M أو X) بشكل موازي للمحور البلوري C أي يدور رباعي الوجوه حول هذا المحور بزواوية 120° ثلاث مرات مع انسحاب مسافة معينة على طول المحور البلوري C يعود إلى موقع مناظر لموقعه الأساسي، ويمكن أن يتم الدوران إما مع جهة دوران عقارب الساعة فيسمى الدوران يميني ويرمز للشبكة بالرمز $P3_221$ ، ويمكن أن يتم الدوران بجهة معاكسة لجهة دوران عقارب الساعة فيسمى الدوران يساري ويرمز للشبكة بالرمز $P3_121$ ، وهذان الشكلان متكافئان في حالة محور

التناظر الحلزوني من المرتبة الثالثة. انظر الشكل (2). وكل جزيء MO_4 يكون عبارة عن رباعي سطوح يتشارك من رؤوسه الأربعة مع جزيء XO_4 الذي يشكل بدوره رباعي سطوح، وبالاعتماد على تركيز وحجم الأيونات الموجبة التبديلية substitutional، يكون للمركبات المختلطة المشتقة من الكوارتز إحدى البنيتين α - quartz أو β - quartz. وتكون مركبات السيليكا مستقرة في الشكل متعدد التبلور عند درجة حرارة الغرفة، فإن البنية α - quartz ذات المجموعة الفراغية $P3_121$ (أو $P3_221$) تتحول إلى شكل موسع لـ α - quartz في المجموعة الفراغية $P6_222$ (أو $P6_422$) عند الدرجة 846K وذلك نتيجة دوران رباعيات السطوح حول المحور البلوري a ، [7]. وكنموذج على هذه العائلة قام M. Miclau et al، بربط الخواص الفيزيائية، الترموديناميكية، العازلية والكهروانضغاطية بتشوه البنية البلورية لمركبات $Al_{1-x}Ga_xPO_4$ و $Ga_{1-x}Fe_xPO_4$ المتبلورة وفق البنية α - quartz، [8]. وذلك بدراسة التشوهات في البنية بالاستفادة من زاويتي الميل θ والانحراف δ ، الشكل (3).



الشكل (3): الزاويتان θ و δ في بنى الكوارتز [6]

أهمية البحث وأهدافه:

تحظى البلورات وفق البنية ألفا كوارتز باهتمام كبير نظراً للتطبيقات التي تنتج عن هذه البنية مثل: ناخبات التردد، حساسات للضغط، هزازات توافقية معادلة لدارة RLC... [4]، لكن ثبات البنية البلورية في درجات الحرارة العالية مع الزمن والتكلفة العالية يحد بشكل كبير من استخدام هذه المواد. تشغل بلورات الكوارتز SiO_2 حيزاً هاماً في الاستخدامات الصناعية وذلك لانخفاض تكلفة إنتاجها وسهولة تمييزها. إلا أن عدم ثبات البنية البلورية للكوارتز (انتقال طوري عند الدرجة 846K) حُدَّ من استخدامها في مجالات التطبيقات العسكرية واستبدلت ببلورة $GaPO_4$ التي تمتاز بثبات في بنيتها البلورية حتى الدرجة 1206K، [9,10]، إلا أن تكلفتها العالية قادت الباحثين إلى البحث عن مواد أخرى مثل مركبات فوسفات الحديد وفوسفات الألمنيوم التي تحظى باهتمام كبير لأن التغير في تركيب الأيونات المعدنية يمكن أن يغير من صفاتها الفيزيائية، مثلاً كمحفزات في الصناعات العضوية [11,12]، والخلايا الكهروميكانيكية في بطاريات الليثيوم وغيرها [13,14].

من هنا جاء هدف البحث ليشمل الآتي:

1- تحضير عينات للمركب $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ المتبلور وفق البنية كوارتز ألفا كمادة جديدة من العائلة $M^{III}X^VO_4$. وذلك انطلاقاً من مركبي $FePO_4$ و $AlPO_4$ من أجل نسب خلط $x = (0, 0.4, 0.8, 1)$ وتكليسها عند درجة حرارة $700^\circ C$ لمدة 24h بطريقة تفاعل المحلول الصلب.

2- دراسة التغيرات البنيوية لمساحيق العينات المحضرة بتحديد البنية البلورية وثوابت الشبكة وذلك بدراسة مخططات انعراج الأشعة السينية XRD باستخدام جهاز (STOE STADI P Transmission) // هيئة الطاقة الذرية في دمشق.

3-دراسة تأثير استبدال أيونات Al^{3+} بأيونات Fe^{3+} على الخصائص البنيوية (الروابط الكيميائية وطاقتها) والاستقرار الحراري (الأطوار والانتقالات الطورية) للمركب $AlPO_4$ بإجراء تحليل للعينات بالأشعة تحت الحمراء FTIR باستخدام جهاز (Nicolet 6700 DTGS TEC) وجهاز التحليل الحراري التفاضلي DTA /هيئة الطاقة الذرية في دمشق.

3- العمل التجريبي:

تحضير العينات:

قمنا باستخدام مسحوق دقيق تجاري من مادتي $AlPO_4$ و $FePO_4$ النقيين بنسبة 97%، حيث حضرت العينات بالطريقة السيراميكية وذلك بطحن كمية من المادتين السابقتين للحصول على مسحوق دقيق قدر الإمكان ومن ثم خلط كميات من المادتين بنسب مولية محددة لتحضير المركب $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ حيث $x = (0, 0.4, 0.8, 1)$ لإجراء عملية الخلط استخدمنا خلاط مغنطيسي دوار بسرعة 800rpm لمدة 7h مع التسخين لدرجة حرارة $100^\circ C \sim$ من أجل تجفيف العينات بهدف إعادة طحنها مرة ثانية، ومن ثم تكليسها في فرن حراري أنبوبي عادي في قسم الفيزياء/ جامعة تشرين وذلك بالتسخين تدريجياً بمعدل $3^\circ C/min$ حتى الدرجة $700^\circ C$ والتثبيت لمدة 24h، ومن ثم التبريد بنفس المعدل، وبعد إخراجها من الفرن تُطحن للحصول على عينة من مسحوق دقيق من المركب المطلوب $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ بالنسب المذكورة سابقاً.

النتائج والمناقشة:

1- الدراسة البنيوية:

1-1- دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية XRD:

يبين الشكل (4) مخططات انعراج الأشعة السينية XRD للمركبات المحضرة $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ ، حيث تبين القمم الحادة والشديدة في مخططات XRD الناتجة أن المركبات المحضرة متبلورة بشكل جيد. وأن جميع القمم يمكن إرجاعها لطور مفرد سداسي في المجموعة $P3_121$ دون وجود أطوار شائبة تمت ملاءمة المخططات باستخدام البرنامج الحاسوبي X'Pert High Score Plus حيث أشارت دراسة مخططات XRD للعينات المكلسة عند الدرجة $700^\circ C$ إلى أن البنية البورية تبقى في الطور $\alpha - quartz$. لم يلاحظ تفكك أي من $FePO_4$ أو $AlPO_4$ إلى Al_2O_3 أو Fe_2O_3 و P_2O_5 أثناء التكليس عند هذه الدرجة من الحرارة بسبب اندماج $FePO_4$ في بنية $AlPO_4$ ، الشكلان (4-a,d).

يمكن من مخططات انعراج الأشعة السينية للعينات إيجاد قرائن ميلر (hkl) والبعد d بين المستويات البلورية لكل عينة، وذلك بالاستعانة بالبرنامج الحاسوبي X'pert high score plus ومن القيم الناتجة يمكن للبرنامج حساب ثوابت الخلية الأولية a، c، للشبكة البلورية وحجم هذه الخلية V، حيث يمكن حساب ثوابت الخلية الأولية a، c نظرياً من العلاقة (1-4) و حجم الخلية الأولية V من العلاقة (2-4) التاليتين:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{1}{c^2} \quad (1-4)$$

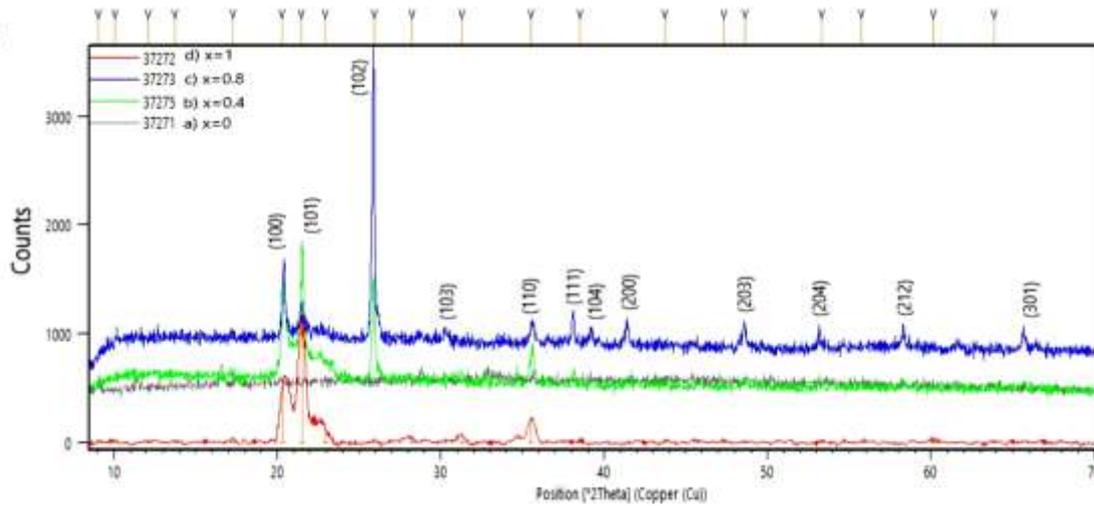
$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (2-4)$$

ومن ثم يمكن حساب زاوية الميل θ لكل عينة باستخدام البرنامج الحاسوبي Vesta. وحساب زاوية الانحراف (δ) الشكل (3) من العلاقة (3-4)، [8]:

$$\cos \theta = \frac{3}{4} - \left[\cos \delta + \frac{1}{2\sqrt{3}} \right]^2 \quad (3-4)$$

وبالتالي نحصل على النتائج المبينة في الجدول (2). نلاحظ من الجدول (2) ازدياداً في بارامترات الخلية الأولية a ، c للشبكة البلورية مع ازدياد نسبة الحديد Fe^{3+} في البنية ويمكن شرح هذا التزايد من خلال أنصاف الأقطار الأيونية التي تكون أكبر من أجل Fe^{3+} ($Al^{3+}: 0.54\text{\AA}$ ، $Fe^{3+}: 0.64\text{\AA}$)، [11]. والذي يؤثر بدوره على أطوال الروابط الكيميائية بين ذرات هذه المركبات، والتي يمكن حسابها باستخدام البرنامج الحاسوبي Vesta، الشكل (5)، حيث نجد أن أطوال الروابط الكيميائية كما في الجدول (1).

يبين الشكل (4) السلوك البنوي لخليط الفوسفات $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ كتابع للنسبة x ، حيث يندمج كامل $AlPO_4$ في بنية $FePO_4$ عند الدرجة $700^\circ C$ وتشكل محلول صلب بين مركبي الفوسفات ويتبلور وفق بنية سداسية.



الشكل (4): مخططات انعراج الأشعة السينية XRD للمركبات الكهروانضغاطية $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ حيث:

(a) $x=0$ (b) $x=0.4$ (c) $x=0.8$ (d) $x=1$

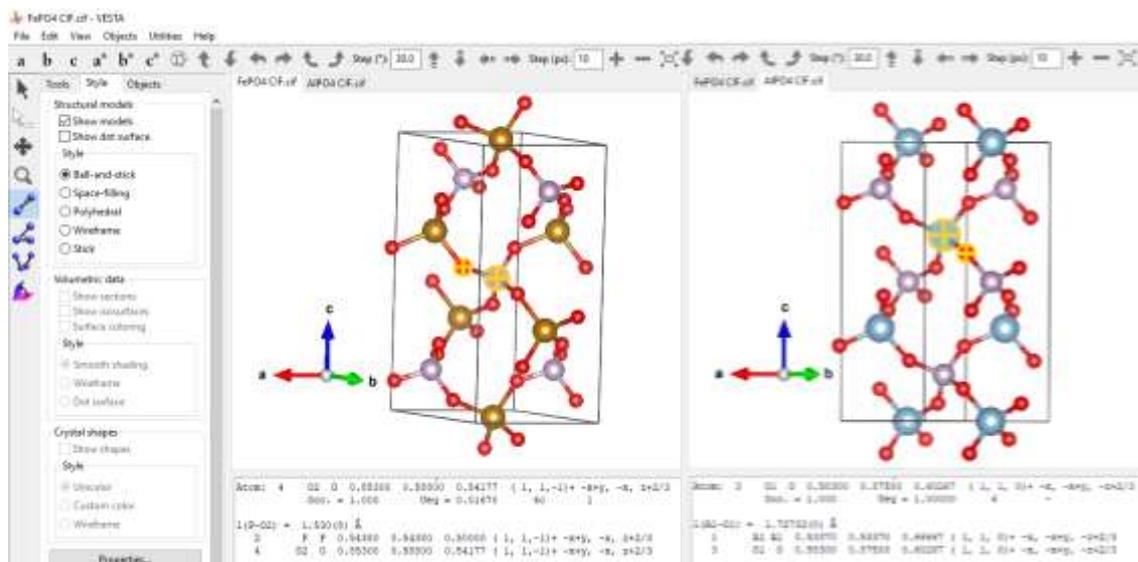
الجدول (1): أطوال الروابط الكيميائية بين ذرات المركبات الكهروانضغاطية $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ مقدرة بـ \AA

x	0	0.4	0.8	1
Al – O1	1.72732	1.72630	1.78410	–
Al – O2	1.73290	1.72630	1.76600	–
Al – O3	1.72732	1.72630	1.78410	–
Al – O4	1.73290	1.72630	1.76600	–
Fe – O1	–	1.81120	1.84900	1.85100
Fe – O2	–	1.80620	1.85100	1.85100
Fe – O3	–	1.81120	1.84900	1.85100
Fe – O4	–	1.80620	1.85100	1.85100

<i>P – O1</i>	1.52697	1.51800	1.52200	1.53000
<i>P – O2</i>	1.52566	1.51990	1.53000	1.53000
<i>P – O3</i>	1.52697	1.51800	1.52200	1.53000
<i>P – O4</i>	1.52566	1.51990	1.53000	1.53000

الجدول (2): يبين قيم ثوابت الخلية الأولية *a*، *c*، وحجمها *V* وقيم زاويتي الميل θ والانحراف δ للشبكة البلورية للمركب الكهروانضغاطي المحض $Al_{1-x}Fe_xPO_4$.

<i>x</i>	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å) ³	θ (°)	δ (°)
0	4.922	10.920	229.106	142.8	17.26
0.4	4.983	11.056	237.840	140.6	19.036
0.8	5.010	11.201	243.480	138.1	20.974
1	5.0332	11.245	246.705	137.8	21.5



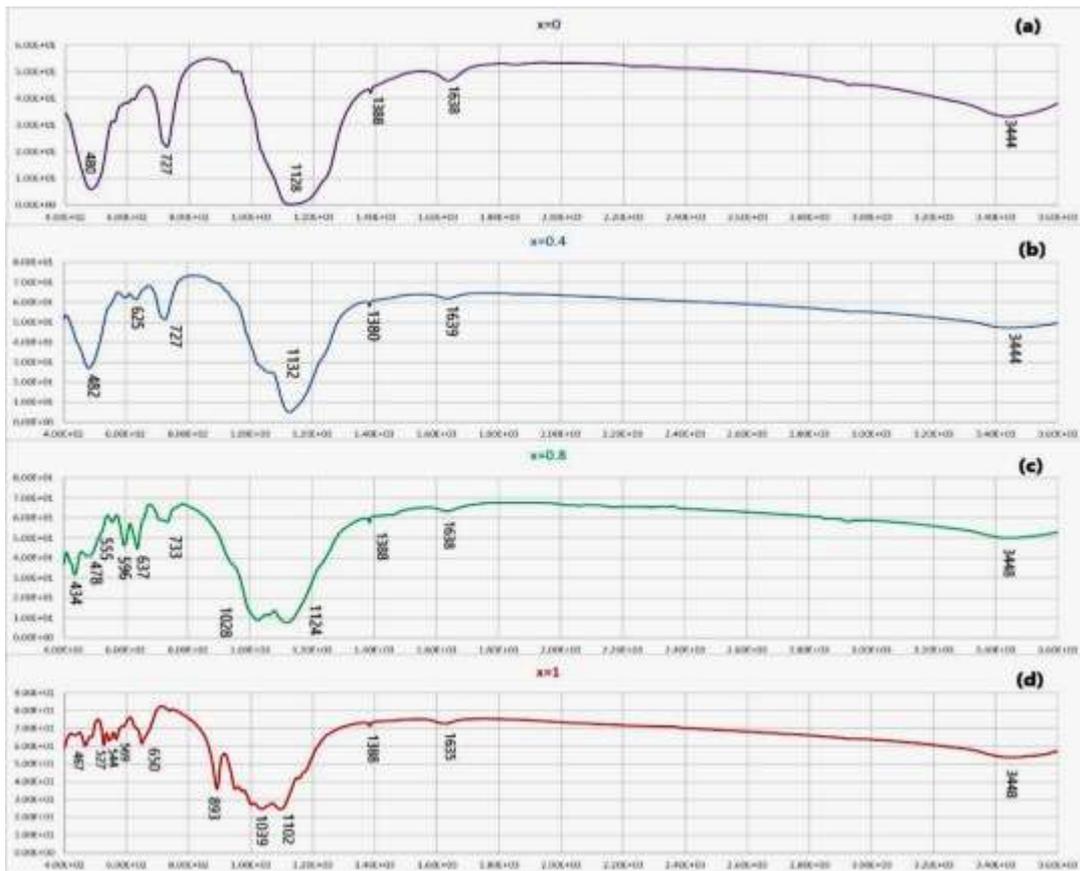
(b)

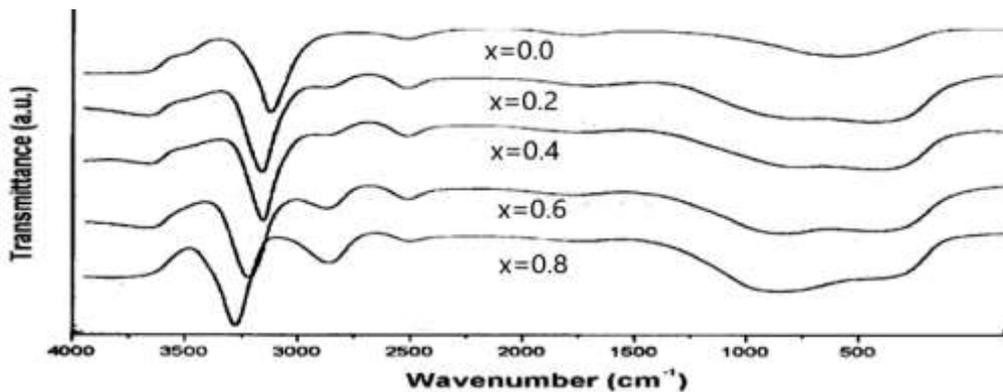
(a)

الشكل (5): الروابط الكيميائية بين ذرات المركبات $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ مأخوذة من البرنامج الحاسوبي Vesta. (a) الرابطة *Al – O1* في المركب $AlPO_4$. (b) الرابطة *P – O2* في المركب $FePO_4$.

2-1- تحليل مخططات FTIR:

يبين الشكل (6) مخططات FTIR للمركبات $Al_{1-x}Fe_xPO_4$. تقسم أنماط اهتزازات المركبات المحضرة إلى أنماط اهتزاز عائدة لجزيئات الماء H_2O وأخرى عائدة لأيونات الفوسفات PO_4^{3-} . الجدير بالذكر أن أنماط اهتزازات امتطاط مضاد التناظر (ν_{OH}) Antisymmetric stretching vibrations وأنماط اهتزازات الانحناء (δ_{OH}) Bending لجزيئات الماء تمت ملاحظتها كل على حدة عند الأعداد الموجية cm^{-1} (1637, 3440) على التوالي. من أجل الاهتزازات الجزيئية لأيونات PO_4^{3-} لوحظ نمط تمدد متناظر $\nu_1 = 990 cm^{-1}$ ومضاعف عند $\nu_2 = (430 - 485) cm^{-1}$ ومثالث عند $\nu_3 = (1020 - 1135) cm^{-1}$ ومثالث أيضاً عند $\nu_4 = (570 - 650) cm^{-1}$ معاً. ومن أجل الفوسفات المكثف Condensed، فإن شدة عصابات الامتطاط IR للرابطة P-O بالقرب من $1000 cm^{-1}$ تكون أكبر من تلك التي في جوار $800 cm^{-1}$ ويعزى ذلك إلى أنماط الاهتزاز الامتطاطي ν_{P-O-P} للروابط BRIDGES-P- وأن مواضع عصابات امتصاص الفوسفات للمركب المحضر $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ تتوافق بشكل جيد مع معطيات الأبحاث المنشورة [16,15]، الشكل (7). كما يلاحظ انزياح مواقع عصابات الامتصاص نحو القيم الأصغر للعدد الموجي، وهذا الانزياح يمكن أن يُعزى إلى الاستبدال المتزايد للروابط القصيرة $Al-O(1.73 \text{ \AA})$ بالروابط الأطول $Fe-O(1.85 \text{ \AA})$.

الشكل (6): مخططات FTIR لعينات المركبات $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ حيث:(a) $x=0$ (b) $x=0.4$ (c) $x=0.8$ (d) $x=1$

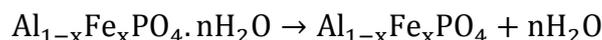


الشكل (7): مخططات FTIR للمركبات $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ ($0 \leq x \leq 0.8$) بعد عملية تكتيس عند الدرجة $600^\circ C$. [16].

1-3- التحليل الحراري التفاضلي DTA:

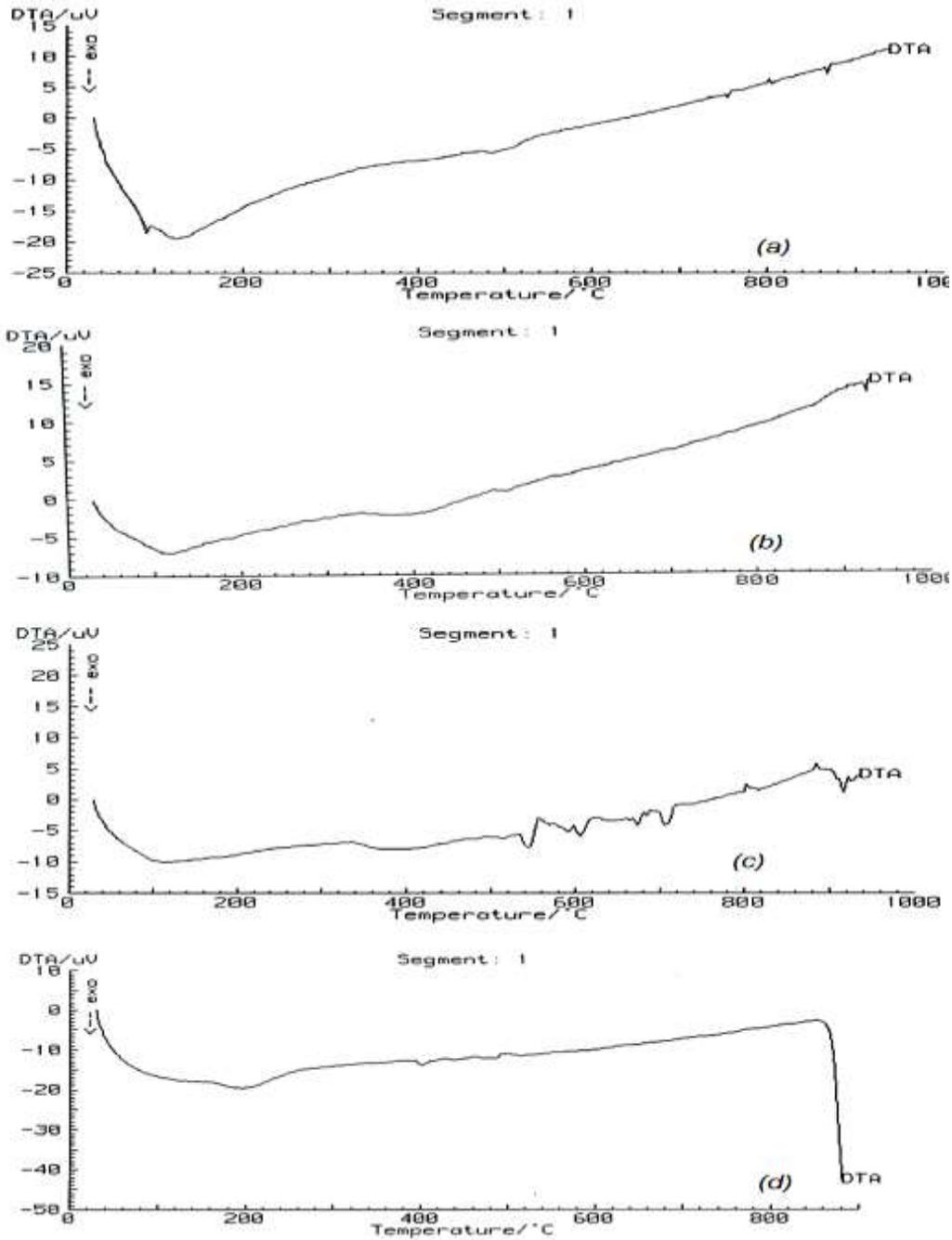
يبين الشكل (8) مخططات DTA للتفكك الحراري للمركبات المحضرة $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ من أجل نسب الخلط الأربعة. وتُظهر هذه المخططات القمم الماصة والناشرة للحرارة نحو الأعلى والأسفل بالنسبة لخط القاعدة على الترتيب. وتبين هذه النتائج أن الأثر الماص لجميع العينات عند درجة الحرارة $100^\circ C \sim$ يمكن أن يعزى لخسارة جزيئات الماء المتكاثفة فيزيائياً، وأن عملية انتزاع الماء تتم بشكل جيد في المجال $300 - 30^\circ C$ ، حيث يتم استبعاد الماء عند الدرجة $100^\circ C$ ، واعتباره كماء بلوري فوق $200^\circ C$. تبين درجة حرارة التجفيف أنه بالإمكان اعتبار الماء المتولد في فوسفات الحديد والألمنيوم المجفف ماءً متكاثفاً فيزيائياً وماءً بلورياً [17,18]، ولمخططات DTA نفس الشكل تقريباً كما يمكن للقمم عند درجة الحرارة $100^\circ C$ أن تتزاح نحو درجات الحرارة الأعلى، وتتنخفض شدتها عند ازدياد نسبة محتوى فوسفات الحديد مما يشير إلى أن فقد الكتلة يتعلق بنسبة الخلط. كما أن متوسط فقد الكتلة الملحوظ في مخططات DTA هو 26.22% من الكتلة وهو يوافق $2.51 mol$ من الماء وهي قيمة قريبة من الحسابات النظرية لكمية الماء اعتماداً على الوزن الجزيئي $2.5 mol$.

يبين الشكل (8-a) أثراً قوياً ناشراً للحرارة في المجال $700 - 800^\circ C$ عند درجة الحرارة $770^\circ C \sim$ في مخططات DTA دون خسارة وزن فعلية، ويعزى ذلك إلى انتقال طوري من الشكل اللابلوري إلى الشكل البلوري $\alpha - quartz$ للمركب $Al_{1-x}Fe_xPO_4$. وإن القمم الملحوظة في الشكل (8) تتزاح نحو درجات الحرارة الأعلى عند ازدياد النسبة x ، ويعود السبب في ذلك إلى ارتفاع معامل التمدد الحراري α للمركبات كلما انخفضت طاقة الروابط الكيميائية في المركبات [1] ويتم ذلك عند ازدياد نسبة الحديد في البنية كما لاحظنا من مخططات الأشعة تحت الحمراء. إن ارتفاع قيمة معامل التمدد الحراري للمركبات يجعلها تأخذ شكلاً أكثر تناظراً عند ارتفاع درجات الحرارة نتيجة زيادة الاهتزازات الحرارية، وهو الأمر الذي يخرب الظاهرة الكهروانضغاطية فيها ويحولها إلى الطور $\beta - quartz$ العالي التناظر. وتكون الكتلة المتبقية 73.78% متقاربة مع القيمة المتوقعة للمركب $Al_{1-x}Fe_xPO_4$. الناتجة عن التفاعل الكلي:



حيث $n = 2.5 mol$ ، وقد وجد أن فوسفات حديد الألمنيوم هو ناتج نهائي للتفكك الحراري عند درجة أقل من $300^\circ C$. وإن الاستقرار الحراري، ودرجة حرارة الانتقال الطوري للمركب المحضر $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ من أجل نسبي الخلط ($x = 0.4, 0.8$) أعلى منها من أجل كل من المعدنين منفردين [19] $AlPO_4$ ، [20] $FePO_4$. بالاعتماد

على هذه النتائج يمكن استنتاج أن الخواص الحرارية المختلفة تكون ناتجة عن اندماج Fe و Al في البنية [21].



الشكل (8): مخططات التحليل الحراري التفاضلي DTA لعينات المركبات $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ حيث:

[(a) $x=0$ (b) $x=0.4$ (c) $x=0.8$ (d) $x=1$]

الاستنتاجات والتوصيات:

➤ يمكن أن نستنتج من هذا البحث مايلي:

- 1- يمكن تشكيل محلول صلب بين $FePO_4$ و $AlPO_4$ بسبب اندماج أيونات Fe^{3+} في بنية $AlPO_4$ بنسب خلط x مختلفة وذلك بتسخينها تدريجياً بمعدل $3^\circ C/min$ وتكليسها عند درجة الحرارة $700^\circ C$ لمدة $24h$.
- 2- تبين مخططات XRD أن الخواص البنيوية للمركب $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ المحضر بالطريقة السيراميكية كتابع لنسبة الخلط x تتغير بسبب تأثير الأيونات الموجبة ($Al^{(III)}$, $Fe^{(III)}$)، حيث نلاحظ أن الاستقرار الحراري فيها يزداد بازدياد نسبة الحديد x في البنية، ودرجة حرارة الانتقال الطوري ترتفع بازدياد x للمركبات الخليطة.
- 3- تبين مخططات FTIR أن السلوك الحراري لهذه الخلائط يختلف عنه من أجل فوسفات المعادن الفردية، والذي ينتج عن اضطراب المدارات الجزيئية للأيونات الموجبة والسالبة الذي يحدث عند تشكل المركبات المحضرة.
- 4- تبين نتائج التحليل الحراري التفاضلي DTA ازدياد الاستقرار الحراري وحرارة الانتقال الطوري لخليط فوسفات الحديد/ألومنيوم بالمقارنة مع فوسفات الحديد النقي، وأن هذه الزيادة تعود إلى المحاليل الصلبة المستقرة المتشكلة نتيجة اندماج كلا نوعي الفوسفات $FePO_4$ و $AlPO_4$ وتبلورهما وفق بنية سداسية.
- 5- إن إمكانية الاستفادة من الخواص الكهروانضغاطية للمركبات المحضرة في تطبيقات توليد الطاقة الكهربائية أو استخدامها كهزازات أو مخدمات ميكانيكية وغيرها إضافةً إلى تأثير التشوهات في بنية هذه المركبات على الخواص الكهربائية والمغناطيسية والضوئية يتطلب المزيد من الدراسة.

References

- [1] Shujun Zhang and Fapeng Yu, Materials Research Institute, Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, J. Am. Ceram. Soc., 94 [10] (2011), 3153–3170.
- [2] S.N. Achary, R. Mishra, O.D. Jayakumar, S.K. Kulshreshtha, A.K. Tyagi. Journal of Solid State Chemistry 180 (2007) 84–91.
- [3] J. Phys.: Condens. Matter 18, EAngot, R Le Parc, C Levelut, MBeaurain, P Armand, O Cambon, and J Haines, (2006) 4315–4327.
- [4] Chao Jiang, Feifei Chen, Fapeng Yu, Shiwei Tian, Xiufeng Cheng, Shujun Zhang and Xian Zhao. Thermal Expansion and Electro-Elastic Features of $Ba_2TiSi_2O_8$ High Temperature Piezoelectric Crystal. *Crystals*, www.mdpi.com/journal/crystals, 2018, 9, 11.
- [5] S.N. Achary a, A.K. Tyagi a, P.S.R. Krishna b, A.B. Shinde b, O.D. Jayakumar c, S.K. Kulshreshtha. Materials Science and Engineering B 123 (2005) 149–153.
- [6] Vincent RANIERI DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTELLIER II, Chimie et physico-chimie des matériaux, Sciences chimiques, “Amélioration des performances du quartz par substitution de germanium au silicium dans le réseau cristallin” 20 Novembre 2009.
- [7] Hongwu Xu · Xujie Lü · Peter J. Heaney · Yang Ren. Structural behavior of a stuffed derivative of α -quartz, $Mg_{0.5}AlSiO_4$, at high temperature: an in situ synchrotron XRD study. Physics and Chemistry of Minerals. Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019.
- [8] M. MICLAU, R. BUCUR, P. VLAZAN, N. MICLAU, R. TRUSCA, I. GROZESCU. JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS Vol. 9, No. 9, September 2007, p. 2792 – 2794.
- [9] R. A. Young, Defence Documentation Centre. rep. No. AD, (1962) 276.

- [10] O. Cambon, G. M. Bhalerao, D. Bourgoigne, J. Haines, P. Hermet, D. A. Keen, M. G. Tucker, *J. Am. Chem. Soc.* (2011) 133, 8048.
- [11] M.I. Youssif, F. Sh. Mohamed, M.S. Aziz. Chemical and physical properties of $Al_{1-x}Fe_xPO_4$ alloys Part I. Thermal stability, magnetic properties and related electrical conductivity. *Demiatta, Mansoura University, New Demiatta, Egypt. Materials Chemistry and Physics* 83 (2004) 250–254.
- [12] Siva Kumar, V.; Padmasri, A. H.; Satyanarayana, C. V. V.; Ajit Kumar Reddy, I.; David Raju, B; Rama Rao, K. S. Nature and mode of addition of phosphate precursor in the synthesis of aluminum phosphate and its influence on methanol dehydration to dimethyl ether. *Catal. Commun.* 2006, 7, 745–751.
- [13] Zaghbi, K.; Julien, C. M. Structure and Electrochemistry of $FePO_4 \cdot 2H_2O$ Hydrate. *J. Power Sources* 2005, 142, 279-284.
- [14] Song, Y.; Zavalij, P. Y.; Suzuki, M.; Whittingham, M. S. New Iron(III) Phosphate Phases: Crystal Structure and Electrochemical and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* 2002, 41, 5778-5786.
- [15] Frost, R. L.; Weier, M. L. Vibrational Spectroscopy of Natural Augelite. *J. Mol. Struct.* 2004, 697, 207-211.
- [16] Breiter, D. K.; Mohr, J.; Colognesi, D.; Parker, S. F.; Schukow, H.; Schwab, R. G. Vibrational Spectra of Augelites $Al_2(OH)_3(XO_4)$ (X = P, As, V). *J. Mol. Struct.* 2001, 563-564, 377-382
- [17] Scaccia, S.; Carewska, M.; Bartolomeo, A. D.; Prosini, P. P. Thermoanalytical Investigation of Iron Phosphate obtained by Spontaneous Precipitation from Aqueous Solutions. *Thermochim. Acta* 2002, 383, 145-152.
- [18] Scaccia, S.; Carewska, M.; Bartolomeo, A. D.; Prosini, P. P. Thermoanalytical Investigation of Nanocrystalline iron(II) Phosphate obtained by Spontaneous Precipitation from Aqueous Solutions. *Thermochim. Acta* 2003, 397, 135-141.
- [19] Boonchom, B.; Danvirutai, C. Kinetics and thermodynamics of thermal decomposition of synthetic $AlPO_4 \cdot 2H_2O$. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2009, 98, 771–777
- [20] Boonchom, B. Thermodynamics and kinetics of the dehydration reaction of $FePO_4 \cdot 2H_2O$. *Physica B (Amsterdam, Neth.)* 2010, 405, 2350-2355.
- [21] B. Al-Arag, A. Brhom, A. Wens. Study the electrical properties of calcium-doped barium titanate ceramics. *Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (38) No. (5)* 2016.