

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد بوضياف - المسيلة



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء
تخصص: فيزياء المواد

كلية: العلوم
قسم: الفيزياء
رقم:

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالبة: محادي حليلة

تحت عنوان

تحضير ودراسة مواد عالية الأنتروبي من الشكل



$$X=1,20/21,20/22,20/23,5/6$$

لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة. محمد بوضياف - المسيلة	د. بورزق يوسف اسلام
مشرفا و مقررا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. سحنون فوضيل
مناقشا	جامعة هواري بومدين للعلوم والتكنولوجيا - الجزائر	د. جملي عمر
مناقشا	جامعة هواري بومدين للعلوم والتكنولوجيا - الجزائر	د. رداوي الجيدة

السنة الجامعية: 2025/2024

الإهداء

إلى من كان لهم الفضل بعد الله فيما وصلت إليه

إلى من غرست في قلبي بذور الخير، وسقتها بعطفها وحنانها، إلى من كانت سندي في كل لحظة،

وبسمتها تنير لي الطريق — إلى أمي الحبيبة، حفظك الله وأدامك تاجًا على رأسي.

إلى من علّمني معنى الصبر، والإصرار، والعمل، إلى من كان عونًا لي في كل خطواتي، إلى من أضاء

حياتي بنصائحه وتوجيهاته — إلى أبي العزيز، أطل الله في عمرك وأدامك عزًّا وفخرًا لي.

إلى إخوتي وأخواتي، الذين كانوا زهورًا تفتحت في بستان حياتي، وشموعًا أضاءت لي عتمة الأيام، لكم

كل الحب والوفاء.

إلى عسافير العائلة، أبناء إخوتي، شكرًا لوجودكم الدائم الذي يملأ أيامنا بهجة وقلوبنا دفنًا. أنتم نكهة

الحياة وبراءتها، ووجودكم في عائلتنا نعمة لا تُقدّر

إلى أصدقائي الأوفياء، الذين شاركوني الضحكات والأحلام، والذين كانوا دومًا عونًا لي في كل المواقف،

أنتم الأخوة الذين اختارهم قلبي.

وإلى أساتذتي الكرام، وعلى رأسهم الأستاذ سحنون فوضيل، الذين منحوني من علمهم وتوجيهاتهم،

وأسهموا في بناء رصيدي العلمي، لكم مني جزيل الشكر والتقدير.

تشكرات

يقول رسول الله صلى الله عليه وسلم « مَنْ لَمْ يَشْكُرِ النَّاسَ لَمْ يَشْكُرِ اللَّهَ » أتوجه بخالص الشكر والتقدير والامتنان لكل من ساهم في إنجاز هذا العمل، وقدم لي يد العون والدعم وأخص بالذكر الأستاذ **سحنون فوضيل**، الذي تولى الإشراف على هذا البحث، وكان نعم الموجه والداعم، فبذل وقته وجهده في متابعتي وإرشادي، مقدماً لي النصح والملاحظات القيّمة، فله مني خالص الامتنان والتقدير.

كما لا يفوتني أن أتوجه بجزيل الشكر للطالبة **جيلط خولة** والأستاذ **جملي عمر**، على توجيهاتهما السديدة وملاحظتهما الثمينة التي ساعدتني كثيراً في استكمال هذا العمل بالصورة المرجوة.

ويسعدني أن أعبر عن بالغ امتناني لأعضاء لجنة المناقشة، وفي مقدمتهم الأستاذ **بورزق يوسف اسلام**، الذي شرفني برئاسة لجنة المناقشة، واهتم بموضوع البحث وخصص من وقته الثمين لمناقشته. كما أتقدم بالشكر الجزيل للأستاذ **جملي عمر** والأستاذة **رداوي الجيدة**، على اهتمامهما بالبحث وقراءتهما المتعمقة وملاحظتهما الثرية.

ولا يفوتني أن أعبر عن شكري العميق لجميع الأساتذة الذين تعلمت منهم خلال مسيرتي الجامعية، والذين ساهموا في إثراء معرفتي ودعمي، كل باسمه وصفته.

المقدمة

على مر التاريخ، اعتمد تطوير المواد على مناهج متعددة. غالبًا ما يتساءل العلماء عن محدودية فعالية مفاهيم التصاميم التقليدية، مما يدفعهم لاستكشاف احتمالات جديدة سعيًا لاكتشافات غير مألوفة و تحقيق قفزات نوعية. ومن بين هذه المناهج، يعد تعديل التركيب الكيميائي - المعروف باسم السبك (Alloying) في الأنظمة المعدنية والتطعيم/التجهين (Doping) في الأنظمة غير المعدنية - المنهج الأكثر شيوعًا لتصميم مواد جديدة. رغم نجاح استراتيجيات تصاميم السبائك التقليدية في إنتاج مواد مفيدة وقيمة، إلا أنها مقيدة بطبيعتها؛ فهي لا تتيح استكشاف المجال التركيبي الكامل المحتمل للسبائك. و للتغلب على هذه القيود، ظهرت استراتيجية تصميمية تعتمد على دمج عدة عناصر أساسية بنسب متقاربة، تُعرف باسم السبائك متعددة العناصر الأساسية (Multi-Principal Element Alloys). في هذه السبائك، يُستبدل العنصر المذيب الواحد بمزيج متساوٍ أو شبه متساوٍ من عنصرين أو أكثر، ما يُمكن من استكشاف مناطق جديدة في الفضاء التركيبي للسبائك. يُنشئ هذا التصميم بيئات ذرية فريدة تنتج عنها خصائص غير قابلة للتنبؤ، تعود إلى التفاعلات المعقدة بين المكونات. تُشكل هذه الفئة الواعدة موادًا متقدمة و التي تُظهر أداءً متميزًا في تطبيقات الهندسة المتطورة.

ظل مفهوم تصميم السبائك لقرونٍ عديدة قائمًا على النموذج ذاته، حتى مطلع الألفية الحالية حين طُرحت فئة جديدة تُعرف باسم السبائك عالية الإنتروبيا (High-Entropy Alloys - HEAs). عرّفها الباحث يه وآخرون (Yeh et al.) لأول مرة كمواد حديثة تتألف من خليط متجانس من خمسة عناصر كيميائية أساسية أو أكثر، تتوزع بنسب ذرية متساوية أو شبه متساوية. تساهم إنتروبيا التكوين العالية (High Configurational Entropy) في تقليل طاقة جيبس الحرة للنظام، مما يعزز استقرار الطور الصلب لهذه السبائك. وبالمقارنة مع السبائك التقليدية، تبرز في السبائك عالية الإنتروبيا ظواهر فريدة مثل: التشوه الشبكي الكبير (Severe Lattice Distortion)، و الانتشار البطيء (Sluggish Diffusion)، و تأثير الامتزاج (Cocktail Effect). أدت هذه الآليات مجتمعةً إلى اكتشاف تراكيب بلورية غير مسبوقه وسبائك بخصائص ميكانيكية وفيزيائية استثنائية، تفوق نظيرتها التقليدية. وقد حفزت هذه المزايا تطور المجال ليشمل فئة أوسع تُعرف باسم المواد عالية الإنتروبيا (High-Entropy Materials - HEMs)، والتي تضم أنظمة غير معدنية.

منذ عام 2004، بُدلت جهود بحثية لاستكشاف المواد غير المعدنية عالية الإنتروبية مثل النيتريدات والكربيدات. إلا أن الاهتمام بالأكاسيد عالية الإنتروبية (High-Entropy Oxides – HEOs) شهد قفزة نوعية بعد نشر البحث الرائد لروست وزملائه (Rost et al.) عام 2015، والذي أظهر - ولأول مرة - إمكانية دمج خمسة عناصر معدنية (Co, Cu, Mg, Ni, Zn) في مواقع الكاتيونات الفرعية لهيكل الملح الصخري (rock-salt structure)، مكونةً المركب المتجانس $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$. تتميز هذا المركب بوجود طور بلوري وحيد مستقر، متحديًا التوقعات السابقة التي استبعدت إمكانية تكوين أكاسيد متعددة الكاتيونات بهذا التعقيد (خمسة كاتيونات أو أكثر بنسب متساوية). يُمثل هذا الإنجاز نقلة مفاهيمية في علم المواد، نظرًا لغياب الأدلة التجريبية أو النماذج النظرية الداعمة لهذه الاحتمالية قبل الدراسة المذكورة.

حيث قسمت هذه المذكرة الى ثلاث فصول:

حيث في الفصل الأول من هذه الدراسة، استعرضنا تعريف النظام عالي الإنتروبي ، موضحين أهم خصائصه ومجالات استخدامها المتنوعة والطرق التجريبية التي يتم تصنيعه من خلالها . اضافة الى البنى البلورية للمركبات للمواد عالية الإنتروبي وقواعد لينوس بولينغ واهم الخصائص الكهربائية والعزلية.

أما في الفصل الثاني، فقد تطرقنا إلى وصف المواد الأولية المستعملة في الدراسة، والأساليب التجريبية المتبعة في اجراء هذا العمل البحثي، بالإضافة إلى الأجهزة المخبرية المستخدمة سواء في مرحلة التحضير أو في عمليات التحليل الكيميائي النوعي والكمي.

في الفصل الثالث، ناقشنا النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها، حيث أجرينا تحليلًا للمواد الأولية والمساحيق المحضرة بمختلف التراكيز ودرجات الحرارة باستخدام تقنيات نوعية مثل تقنية حيود الأشعة السينية (XRD)، كما تم تتبع التحولات الطورية للخليط من خلال منحنيات التحليل الحراري التفاضلي (TG) والتحليل الحراري الكتلتي (DTA) ، اضافة الى قياس معامل التمدد الطولي. كما تمت دراسة تأثير كل من درجة حرارة التلييد ونسبة أكسيد الهليوم Ho المضاف على الكثافة الحجمية الظاهرية، للعينات المحضرة.

الفصل الأول

الدراسة النظرية

مدخل

تناولنا في هذا الفصل تعريف المواد عالية الأنتروبي، وآليات تأثيرها الأساسية، وأنواع بنياتها البلورية، إلى جانب استعراض خواصها الفيزيائية والحرارية والكهربائية. يهدف هذا الإطار النظري إلى تمهيد الفهم العميق لسلوك الأكاسيد عالية الإنتروبيا وخصائصها، تمهيدًا للدراسة التطبيقية لاحقًا.

1.1 مقدمة

منذ نشأة علوم المواد، شكل تطوير مواد جديدة محور اهتمام الباحثين والعلماء وهذا بهدف تلبية المتطلبات المتزايدة في مجالات مثل الطاقة، والبيئة، والتكنولوجيا. مع ظهور مفهوم المواد عالية الإنتروبيا انفتح المجال لاستكشاف مواد جديدة ذات خصائص فريدة نتيجة المزج المتساوي أو شبه المتساوي لعدة عناصر، مما يؤدي إلى تكوين أطوار بلورية مستقرة ذات بنى معقدة. في هذه المذكرة، تناولنا بالدراسة والتحليل المركب عالي الإنتروبيا من الشكل $(La, Nd, Sm, Ho, Gd, Yb)_2Zr_2O_7$ حيث تم تحضيره باستخدام طريقة تفاعل الحالة الصلبة، ودرست خصائصه التركيبية من خلال تقنيات علمية متعددة مثل حيود الأشعة السينية (XRD) والتحليل الحراري التفاضلي (TG) والتحليل الحراري الكتلتي (DTA)، إضافةً إلى قياس الكتلة الحجمية ومعامل التمدد الطولي.

تهدف هذه الدراسة إلى فهم تأثير التركيب الكيميائي المتغير على الخواص الفيزيائية والحرارية للمركب المحضّر، وتفسير الظواهر البنيوية المرتبطة بالتفاعلات الداخلية بين مكوناته. على أن تسهم هذه النتائج في تعزيز فهم الأكاسيد عالية الإنتروبيا وتطويرها لتطبيقات هندسية وتقنية مستقبلية.

2.1. تعريف النظام عالي الإنتروبي

يمكن تعريف الأنظمة عالية الإنتروبيا عبر منهجين تعريفين رئيسيين، الأول هو التعريف التركيبي (المعتمد على المكونات) أما الثاني فهو التعريف الديناميكي الحراري (المعتمد على الإنتروبيا التكوينية) [1].

1.2.1. التعريف القائم على التركيب

في الدراسة التي أجراها كانتور وزملاؤه (Cantor et al.) [2]، استُخدم مفهوم "السبائك متعددة المكونات متساوية الذرات (Equimolar Multi-component Alloys)" لوصف الأنظمة السبائكية ذات التوزيع المتقارب للنسب الذرية بين العناصر المكونة. اعتمد الباحثون آنذاك على بديهية المفهوم دون تقديم تعريف رياضي صارم. ومع تقدم الأبحاث، تطور هذا المفهوم ليُصاغ كتعريف علمي دقيق: يُصنّف النظام كـ"عالي الإنتروبيا" إذا احتوى على خمسة عناصر أساسية (أو أكثر) بتركيز ذري لكلٍ منها يتراوح بين 5% إلى

35%. يمثل هذا التصنيف التركيبي إطارًا شاملاً يتجاوز حالة التساوي التام في النسب الذرية (Equimolar) ليشمل جميع التركيبات متعددة العناصر الأساسية ذات النسب المتقاربة، مما يجعله معيارًا قابلاً للتطبيق على نطاق واسع في تصنيف المواد عالية الإنتروبيا.

2.2.I. التعريف القائم على مفهوم الإنتروبيا التكوينية:

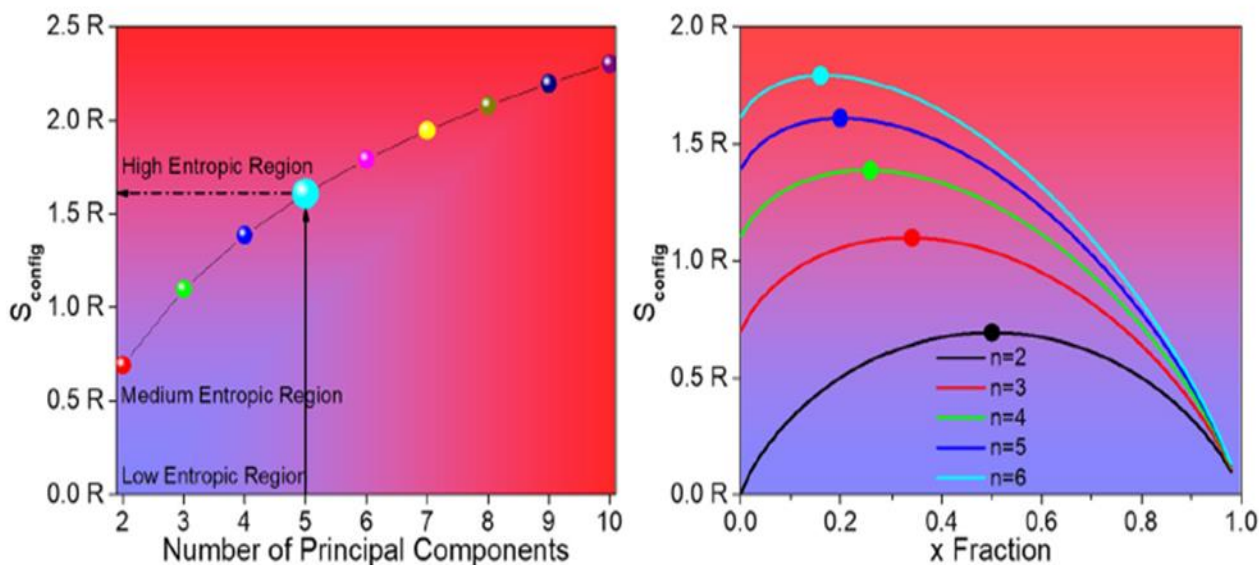
عرّف يه وآخرون (Yeh et al.) [3] المواد عالية الإنتروبيا استنادًا إلى قيمة إنتروبيا التكوين (Configurational Entropy) المحسوبة بمعادلة بولتزمان (المعادلة 1.I):

$$S_{Con} = -R(\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i) \quad (1.I)$$

حيث: S_{Con} هي الإنتروبيا التكوينية المولية للخليط ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)، x_i يمثل الكسر المولي للعناصر، N هي العدد الكلي للعناصر، R هو ثابت الغازات المثالية ($8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

يصنّف النظام كعالي الإنتروبيا عندما تتجاوز قيمة الإنتروبيا التكوينية $1.5R$ بغض النظر عن عدد الأطوار عند درجة حرارة الغرفة، إذا كان النظام احادي الطور او متعدد الاطوار [4]. و بشكل عام يمكن تصنيف المواد وفقا لقيم الإنتروبيا التكوينية الى ثلاث فئات رئيسية: أنظمة منخفضة الإنتروبيا (إذا كانت قيمة الإنتروبيا التكوينية اقل من $1R$) و أنظمة متوسطة الإنتروبيا (و التي تكون قيمة الإنتروبيا التكوينية فيها اكبر من $1R$ و اقل من $1.5R$) وأنظمة عالية الإنتروبيا (تكون قيم الإنتروبيا التكوينية فيها اكبر من $1.5R$) [4,1].

حديثًا، تم اعتماد تعريف جديد للأنظمة عالية الإنتروبيا و الذي يعتمد على دمج التعريفين السابقين التركيبي والديناميكي الحراري في تعريف واحد شامل و متكامل، و الذي ينص على ان هذه الأنظمة يجب ان تحتوي على خمسة عناصر او اكثر، بحيث يتراوح تركيز كل عنصر بين 5% و 35% بحيث تكون إنتروبيا التكوين اكبر من $1.5R$ [6,5]. علما ان إنتروبيا الخلط تصل لقيمتها العظمى عندما يكون عدد العناصر كبيرا و بنسب ذرية متساوية [4]، كما يوضح الشكل (1.I). النسبة المولية المتساوية للمكونات الأساسية ستنتج أعلى درجة من الإنتروبيا (النقاط الغامقة تُظهر التراكيب التي تُبدي أعظم درجة من الإنتروبيا التشكيلية).



الشكل (1.I): الإنتروبيا التكوينية كدالة للعناصر الأساسية (أي الكاتيونات المكونة) وكسورها المولية .

3.I. التأثيرات الأساسية في المواد عالية الإنتروبيا (Four core effects)

كشفت الدراسات [6,5] عن أربعة تأثيرات أساسية جوهرية (Four Core Effects) تُفسّر الخصائص الفريدة للمواد عالية الإنتروبيا و هي كالتالي:

1.3.I. الديناميكا الحرارية: تأثير الإنتروبيا العالية (High-Entropy Effect)

يُعد ارتفاع الإنتروبيا التكوينية (Configurational Entropy) من الخصائص الأساسية المميزة في المواد عالية الإنتروبيا، حيث يلعب دوراً محورياً في استقرارها الحراري. تؤدي الزيادة الكبيرة في الإنتروبيا التكوينية إلى تقليل طاقة جيبس الحرة (وفقاً للمعادلة 2.I). مما يعزز تكوين محلول صلب أحادي الطور (أو ذي أطوار أقل) خاصة عند درجات الحرارة المرتفعة. بالإضافة إلى ذلك، تساهم الإنتروبيا العالية في تجنب ديناميكيات فصل الأطوار (phase separation) و تقليل فوارق الكهروسلبية (electronegativity differences) بين العناصر المكونة [8,7]:

$$G = H - T S \quad (2.I)$$

حيث:

G : طاقة جيبس الحرة (Gibbs free energy)، H : المحتوى الحراري (Enthalpy)، S : الإنتروبية التكوينية (Configurational Entropy)، T : درجة الحرارة المطلقة (Temperature in Kelvin).

2.3.I الحركية: تأثير الانتشار البطيء (Sluggish Diffusion Effect)

تتميز السبائك التقليدية بحركية انتشار وتحولات طورية أسرع مقارنةً بالسبائك عالية الإنتروبية، ويعزى ذلك أساسًا إلى تعقيدها الكيميائي [9, 10]. يرتبط هذا الاختلاف بتباين خصائص الذرات المكونة للشبكة البلورية. ففي السبائك عالية الإنتروبية، يؤدي تعدد العناصر إلى تفاوت كبير في أحجام الكاتيونات، مما يتسبب في اختلاف حركية انتشارها. يُعرف هذا التثبيط للانتشار بتأثير "الانتشار البطيء (Sluggish Diffusion Effect)" والذي يعيق بدوره تحولات الأطوار ويحد من نمو الحبيبات أثناء المعالجات الحرارية [11].

وقد أكدت دراسات تجريبية هذه الظاهرة؛ حيث لاحظ تساي وزملاؤه (Tsai et al.) [9] بطء انتشار ذرات النيكل في سبيكة (CoCrFeMnNi) عالية الإنتروبية مقارنةً بسبائك أقل تعقيدًا. كما دعمت قياسات البروفيسور Ye Junwei [7] هذه النتائج؛ إذ قارن معاملات الانتشار في سبائك ثنائية و هي Cr-Mn، و Fe-Co، و Fe-Ni وسبيكة (CrMnFeCoNi) عالية الإنتروبية، ووجد أن الأخيرة تمتلك أدنى معدل انتشار. يُعزى هذا البطء إلى تشوه الشبكة البلورية الناتج عن التفاوت الحجمي للذرات والتفاعلات المعقدة بين الذرات المختلفة.

3.3.I البنية: تأثير التشوه الشبكي الكبير (Severe Lattice Distortion Effect)

تتميز المواد عالية الإنتروبية ببنية بلورية فريدة ناتجة عن احتواء شبكتها البلورية على خمسة عناصر أو أكثر ذات أحجام ذرية متفاوتة. يحدث هذا التفاوت الحجمي الذري تشوهات شبكية ملحوظة؛ حيث تُسبب الذرات الكبيرة إزاحة للذرات المجاورة (ضغطًا شبكيًا)، بينما تُولد الذرات الصغيرة فراغات محلية (شدًا شبكيًا). ينتج عن هذا التشوه إجهاد شبكي داخلي يرفع طاقة جيبس الحرة الكلية للنظام، مما يؤثر بشكل مباشر على الخصائص الفيزيائية للمادة.

تؤكد الدراسات أن التشوه الشبكي:

أ. يعزز التقوية الميكانيكية: عبر إعاقة حركة الانخلاعات في المحلول الصلب، مما يرفع مقاومة التشوه [12].

ب. يقلل الناقلية الكهربائية والحرارية: عبر زيادة تشتت الإلكترونات والفونونات بسبب عدم انتظام الشبكة البلورية، مما يؤثر سلباً على الديناميكا الكهروضوئية للمادة [7].

4.3.I. الخصائص: تأثير الامتزاج

قبل اكتشاف المواد عالية الانتروبي قدم العالم Ranganathan سنة 2003 مقال بعنوان Alloy Delights : Multimetallic Cocktails يوضح فيه كيف يمكن لعناصر متعددة ان تنتج خصائص فريدة عند مقارنتها بمعادن نقي [15،13]. تُسهم حدود الحبيبات، وحدود الطور، وتوزيع حجم الحبيبات، والخصائص المميزة لكل طور في الخصائص المُلاحظة، وبالتالي، فإن "تأثير الامتزاج" ظاهرة متعددة الأبعاد تمتد من المستوى الذري إلى المستوى المجهرى، كل هذه العوامل تتفاعل مع بعضها البعض بشكل غير خطي، مما يؤدي إلى ظهور خصائص غير مسبوقة و لا يمكن التنبؤ بها. هذا التفاعل هو ما يفسر العديد من الظواهر غير التقليدية في هذه الفئة من المواد، مثل الجمع بين الصلادة العالية والمطيلية الجيدة، أو الخصائص الحرارية الفريدة [15].

قبل ظهور مفهوم السبائك عالية الإنتروبي ، توقع العالم رانجاناثان (Ranganathan) في عام 2003 ضمن مقاله الرائد "Alloy Delights: Multimetallic Cocktails" قدرة الأنظمة متعددة المعادن على إظهار خصائص استثنائية غير موجودة في المعادن النقية، وذلك عبر تفاعلاتها المعقدة [13]. تُعود هذه الخصائص إلى تأثير عوامل متعددة تشمل: توزيع حجم الحبيبات ، وحدود الحبيبات ، وحدود الأطوار ، والخصائص المميزة لكل طور. يُمثل تأثير الامتزاج ظاهرة متعددة الأبعاد تمتد من المستوى الذري إلى المستوى المجهرى، كل هذه العوامل تتفاعل مع بعضها البعض بشكل غير خطي، مما يؤدي إلى ظهور خصائص غير مسبوقة و لا يمكن التنبؤ بها. هذا التفاعل هو ما يفسر العديد من الظواهر غير التقليدية في هذه الفئة من المواد، مثل الجمع بين الصلادة العالية والمطيلية الجيدة، أو الخصائص الحرارية الفريدة [13-15].

تميز المواد عالية الانتروبيا بتفاعل أربع آليات أساسية تحدد خصائصها الفريدة. فمن الناحية الديناميكية الحرارية، يلعب تأثير الإنتروبيا العالية دوراً محورياً في استقرار الأطوار وتوزيعها. بينما على المستوى الحركي، يؤدي الانتشار البطيء إلى صعوبة تشكل أطوار جديدة. أما على المستوى البنيوي، فإن تشوه الشبكة البلورية وتأثير الامتزاج يساعدان على توليد خصائص غير تقليدية تعتمد على التركيب الذري. هذا التفاعل المعقد بين العوامل الديناميكية الحرارية والحركية والبنيوية هو ما يفسر ظهور الخصائص الاستثنائية في هذه المواد، مما يفتح آفاقاً جديدة في مجال تطوير مواد متقدمة ذات أداء متميز.

4.I. تصنيف المواد عالية الانتروبيا

يمكن تصنيف المواد السيراميكية عالية الانتروبيا إلى مجموعة واسعة من المركبات تتضمن أكاسيد الانتروبيا العالية (HEOs) مثل أكاسيد المعادن الانتقالية أو الأرضية النادرة، والبوريدات (HEBs) كتلك المكونة من خليط هافنيوم-زركونيوم-تيتانيوم، والنتريدات (HENS) المستخدمة في الطلاءات الصلبة، والكالوجينيدات/الكبريتيدات ذات الخصائص الكهروحرارية، والكربيدات (HECs) المقاومة للحرارة العالية، بالإضافة إلى السيليكات والألومينوسيليكات للعزل الحراري، ومركبات أقل شيوعاً مثل الفوسفات، الموليبيدات، التنغستات، الكربونات، الفلوريدات، الهيدروكسيدات، الأوكسي-سيانيدات، والأوكسي-كبريتيدات، مما يعكس تنوعاً هائلاً في التركيب الكيميائي يخدم تطبيقات متقدمة مثلاً في مجالات تخزين الطاقة، المحفزات، والطلاءات الواقية [16].

5.I. الأكاسيد عالية الانتروبيا

تُصنَّف الأكاسيد عالية الانتروبيا على أنها أنظمة أكسيدية أحادية الطور، تتكون من خمسة كاتيونات معدنية أو أكثر (مثل المعادن الانتقالية أو الأرضية النادرة) ، تتوزع بنسب ذرية متقاربة (شبه متساوية) على مواقع الشبكة البلورية الكاتيونية، حيث يُعزى استقرارها إلى تأثير الإنتروبيا العالي الذي يسيطر على الطاقة الحرة للطور الصلب، مما يمنع فصل المكونات إلى مركبات ثنائية أو ثلاثية تقليدية [8،17،18]

6.I. قواعد بولينغ (Pauling's rules) لاختيار الكاتيونات في الأكاسيد عالية الانتروبيا

صاغ العالم لينوس بولينغ (Linus Pauling) خمس قواعد أساسية للتنبؤ بالبنية البلورية للمركبات الأيونية. يمكن تطبيق هذه القواعد على المواد عالية الانتروبيا لتعزيز فهم سلوكها البلوري، حيث تُرتَّب القواعد تنازلياً حسب درجة تأثيرها كالتالي [19، 20]:

1.6.I. قاعدة نصف القطر الأيوني (Radius Ratio Rule)

تنص القاعدة الأولى لبولينغ على أن كل أيون موجب (Cation) في الشبكة البلورية يحاط بعدد محدد من الأيونات السالبة (Anion) مشكلة بذلك متعدد سطوح، يعرف عدد الأيونات السالبة المحيطة بعدد الأيونات الموجبة بالعدد التناسقي (Coordination Number-CN) و الذي يتحدد بناء على نسبة نصف قطر الأيون الموجب على نصف قطر الأيون السالب $\frac{r_c}{r_a}$ و تحسب المسافة بين الأيونات السالبة و الموجبة من مجموع نصف قطريهما $(r_c + r_a)$. كما يبين الجدول (1.I) أدناه العلاقة بين العدد التناسقي (CN) و نسبة انصاف الاقطار الايونية $(\frac{r_c}{r_a})$ مع تحديد القيم الحدية الفاصلة التي تحدد التحولات بين الانماط التناسقية المختلفة [21].

الجدول (1.I): نسب نصف القطر الحرجة (r_c/r_a) لمختلف أرقام التنسيق (CN) الهياكل البلورية لمختلف أنواع متعدد السطوح

الهياكل البلورية لمختلف أنواع متعدد السطوح	العدد التناسقي (CN)	نسبة نصف القطر الأيوني الموجب لنصف القطر الأيوني السالب $(\frac{r_c}{r_a})$
مكعب ثماني السطوح (Cuboctahedron)	12	$1 \leq$
مكعب (Cubic)	8	$0.732 \leq$
ثماني السطوح (Octahedron)	6	$0.414 \leq$
رباعي السطوح (Tetrahedron)	4	$0.225 \leq$
المثلثي (Triangular)	3	$0.155 \leq$
الخطي (Linear)	2	$0 \leq$

2.6.I. قاعدة الكهروسالبية (Electrostatic Valence Principle)

تنص هذه القاعدة على أن: " مجموع قوى الروابط الكهروستاتيكية (الإلكترونية) بين الأيون السالب (الأيون) وجميع الأيونات الموجبة (الكاتيونات) المحيطة به، يجب أن يساوي مقداراً وقيماً شحنة ذلك الأيون".

3.6.I. قاعدة مشاركة الحواف والوجوه (Sharing of Polyhedron Elements)

تبين هذه القاعدة ان مشاركة الحواف أو الوجوه بين متعددات الاسطح في الشبكة البلورية يقلل من استقرارها. يعود السبب إلى تقارب الأيونات الموجبة (الكاتيونات) عند مشاركة هذه العناصر، مما يزيد التنافر الكهروستاتيكي بينها بسبب تشابه شحناتها الموجبة.

4.6.I. قاعدة الأيونات متعددة التكافؤ (Rule for Multi-Valent Cations)

في البلورات المحتوية على أيونات موجبة (كاتيونات) متعددة التكافؤ ذات شحنة مرتفعة وعدد تناسقي منخفض، توجد ميول قوية لتجنب مشاركة الحواف أو الأوجه بين مُتعدّدات السطوح التنسيقية الخاصة بها. يتعاظم هذا التجنب مع زيادة شحنة الكاتيونات وانخفاض عددها التناسقي، بسبب تضاعف التنافر الكهروستاتيكي بينها.

5.6.I. مبدأ البساطة الهيكلية (Rule of Parsimony)

تنص القاعدة الخامسة لبولينغ، و المعروفة احيانا بقاعدة التكافؤ، على ان البنى البلورية البسيطة ذات عدد المواقع البلورية الاقل تحضى بافضلية طبيعية للحدوث مقارنة بالبنى المعقدة التي تحتوي على عدد انواع مختلفة من المواقع. هذا المبدأ يرتبط ارتباطاً وثيقاً بمفهوم الأكاسيد عالية الإنتروبيا، حيث أنه عندما تتشارك عدة كاتيونات متشابهة في الحجم ومتطابقة في التكافؤ نفس الشبكة البلورية، فإنها تميل للتوزع عشوائياً على موقع بلوري واحد مشترك، مما يخلق بنية بسيطة رغم التنوع الكيميائي. ومع ذلك، كلما ازداد التباين بين خصائص الكاتيونات (الحجم، الشحنة، الطبيعة الكيميائية)، كلما ازداد الميل نحو تكوين ترتيبات مُنظمة ومرتبطة.

قواعد بولينغ ليست فقط لفهم المركبات الموجودة، بل ايضا لتصميم مركبات جديدة و هذا ما يوفر اساسا علميا لتصميم الاكاسيد عالية الانتروبيا تلك المواد المتقدمة التي تحتوي على خمسة عناصر أو أكثر مختلفة

لتكوين طور واحد مستقر. ولضمان نجاح تصميم هذه المواد وتمييزها عن الأكاسيد التقليدية، يتطلب الأمر تطبيق ثلاثة شروط متكاملة:

1. تكون الايونات الموجبة متقاربة في الحجم لضمان قدرتها على احتلال نفس المواقع البلورية و ذلك لتحقيق التجانس في الشبكة البلورية.
2. التنوع الهيكلي و ذلك بوجود اكسيد واحد على الاقل ذو بنية مختلفة عن باقي المكونات و هذا ما يضمن ان الخليط مستقر و لن يفصل.
3. زوج واحد على الأقل من الأكاسيد المكونة غير قابل للامتزاج بشكل كامل في الظروف العادية، وهو شرط أساسي يبرر الحاجة لظروف تحضير خاصة ويضمن تكوين مركب عالي الإنتروبيا حقيقي بدلاً من مجرد محلول صلب تقليدي [21].

7.I. البنى البلورية

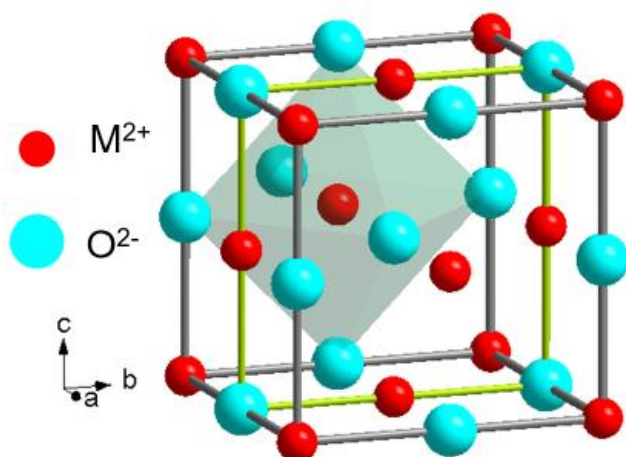
تُعدُّ البنى البلورية للسيراميك عالي الإنتروبيا عاملاً حاسماً في تحديد خصائصه الفيزيائية والكيميائية. وتتميز الأكاسيد عالية الإنتروبيا بتنوع كبير في بنيتها البلورية، حيث تشمل الهياكل الأكثر شيوعاً: بنية الملح الصخري (Rock-salt)، والفلورايت (Fluorite)، والبيروفسكايت (Perovskite)، والبيروكلور (Pyrochlore)، وبناءً على هذا التنوع الهيكلي، ستركز الدراسة على الخصائص التركيبية المُميّزة لكل بنية بلورية من هذه البنى، مع التطرق بإيجاز إلى طرق تصنيعها والخصائص الرئيسية التي تتمتع بها.

برزت هذه البنى البلورية عبر مسارات تاريخية وعلمية متنوّعة؛ فبنية الملح الصخري (المعروفة منذ القرن التاسع عشر) وبنية الفلورايت (التي درست في معادن مثل الفلوريت الطبيعي) تمثلان أنظمة بسيطة نسبياً ظهرت كنماذج أساسية في علم البلورات المبكر. أما بنية الإسبنيل فاكْتُشفت عام 1915 في معادن المغنتيت، لتصبح لاحقاً نظاماً حيويًا لدراسة الخصائص المغناطيسية. في المقابل، ارتبطت بنية البيروفسكايت باكتشاف معدن "بيروفسكايت" الطبيعي (CaTiO_3) عام 1839، لكن أهميتها الثورية تجلّت في خمسينيات القرن العشرين مع ظهور "تيتانات الباريوم" (BaTiO_3) وخصائصه الكهروضغطية. بينما دخلت بيروكلور ($\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) دائرة الضوء في الستينيات كمادة عازلة في المفاعلات النووية نظرًا لثباتها الإشعاعي الفريد. اليوم، يُعاد اكتشاف هذه البنى في سياق عالي الإنتروبيا، حيث يُستغل اضطراب العناصر المتعددة في مواقعها الذرية لتحقيق

خصائص غير مسبوقه — كزيادة توصيل الأكسجين في بيروفسكايت عالي الإنتروبيا لخلايا الوقود، أو تعزيز امتصاص الإشعاع في بيروكلور معدّل التركيب.

1.7.I. بنية الملح الصخري (Rock-salt structure)

في البنية البلورية للملح الصخري (Rock-salt)، تشكّل الأنيونات شبكة مكعبية ممرّكة الوجوه (FCC)، بينما تحتل الكاتيونات جميع مواقع ثمانية السطوح الفارغة في هذه الشبكة (الشكل 2.I). بالتالي، يُمكن تمثيل البنية كشبكتين فرعيتين مكعبيتين ممرّكتي الوجه - واحدة للأنيونات وأخرى للكاتيونات - تتداخلان مع إزاحة نسبية مقدارها $\frac{1}{2}\langle 100 \rangle$ أو $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ ، كما هو موضحة في (الشكل 2.I)، علمًا بأن عدد التناسق لكلا الأيونين هو ستة. تتبلور في هذه البنية عدة أكاسيد ثنائية التكافؤ أحادية الكاتيون مثل MgO، CaO، و CoO، و NiO، حيث تتراوح نسبة نصف قطر الكاتيون إلى الأنيون $\frac{r_c}{r_a}$ بين 0.414 و 0.732 وفقًا لقواعد بولينغ. عمومًا، تُظهر أكاسيد المعادن الانتقالية المتبلورة في هذه البنية مثل NiO، FeO، و CoO و غيرها خصائص مميزة كالمغناطيسية، والكهروكيميائية، والحفزية [22, 23]، وترتبط هذه الخصائص ارتباطًا مباشرًا بتوزيع الشوائب والعيوب البلورية الفريدة في هيكل الملح الصخري.



الشكل (2.I): البنية البلورية لأكاسيد الملح الصخري

تُبرز مواد Mg-Co-Ni-Cu-Zn-O ذات بنية الملح الصخري كمواد واعدة تمتاز بخصائص فريدة تُتيح آفاقًا تطبيقية واسعة في التقنيات المتقدمة. فقد أظهرت أداءً متميزًا في موصلية أيونات الليثيوم [24-27]، و

السلوك الهيكلي المعقد (مثل استقرار الطور وتوزيع الإجهادات) [28،29]، و الخصائص المغناطيسية (كالمغناطيسية المضادة أو الزجاجية المغزلية) [30،31]، و الخصائص الكهربائية (كأشباه الموصلات أو العوازل) [32]، و الخصائص الحرارية (كالتوصيل الحراري المنخفض والتوسع الحراري) [33]، إضافة للسلوك الميكانيكي (كالصلادة العالية ومقاومة التشوه) [34].

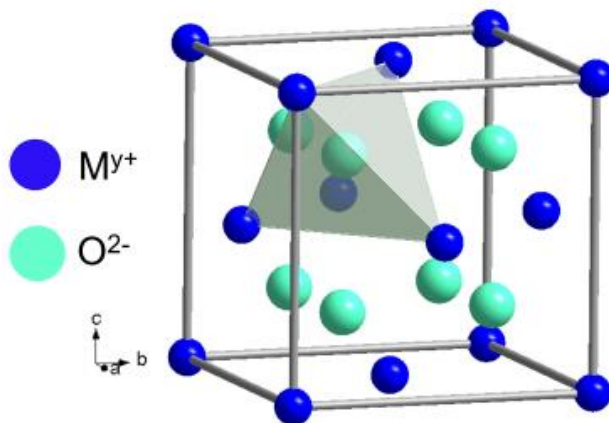
وتتميز لأكاسيد عالية الانتروبيا ذات بنية الملح الصخري بقيم ثابت عزل كهربائي عالية جدًا [35] وموصلية أيونية فائقة (خاصة لأيونات الأكسجين والليثيوم) [36]، مما يجعلها مرشحةً واعدةً للتطبيقات المستقبلية كمواد عازلة عالية الكفاءة و الالكتروليت الصلب للبطاريات المتقدمة.

يمكن تصنيع هذه الأكاسيد بعدة طرق مختلفة مثل التفاعل في الحالة الصلبة [34]، التحلل الحراري بالرش المُنبَه (nebulized spray pyrolysis) [37]، التخليق بمساعدة الوميض (flash-assisted synthesis) [28]، التليد الوميضي بمساعدة التفاعل (reaction-assisted flash sintering) [29]، طريقة التخليق البوليميري (polymeric synthesis route) [38]، الترسيب و التحلل المائي (co-precipitation and hydrothermal synthesis) [33]، الاحتراق في المحلول (solution combustion) [39]، و الترسيب بالليزر النبضي (pulsed-laser deposition) [40].

2.7.I. بنية الفلورايت (Fluorite structure)

تتميز بنية الفلورايت بترتيب الكاتيونات في شبكة مكعبية ممرزة الوجه، بينما تشغل الأنيونات جميع الفراغات رباعية السطوح (المواقع التتراهدرية)، كما هو موضح في (الشكل 3.I) وفقًا لقواعد بولينغ [19]، تتشكل هذه البنية بشكل مستقر عندما تتراوح نسبة نصف قطر الكاتيون إلى الأنيون (r_c/r_a) بين 0.732 إلى 1، كما هو موضح في (الجدول 1.I) وتتبلور أكاسيد مثل CeO_2 في هذه البنية؛ حيث تمتلك الكاتيونات ذات درجة الأكسدة +4 (مثل Ce^{4+}) حجمًا أيونيًا كافيًا لتحقيق تناسق ثماني الاضلاع.

وتعد الزركونيا المثبتة بالإيتريا (YSZ) مثالاً كلاسيكياً آخر لهذه البنية: فالزركونيا النقية (ZrO_2) تتبلور في بنية أحادية الميل عند درجة حرارة الغرفة لأن نصف قطر أيون (Zr^{4+}) (0.72 Å) أصغر من أن يحقق التناسق الثماني المستقر في الفلورايت. لذا، يُستخدم التطعيم بأيونات الإيتريوم الأكبر حجماً Y^{3+} ، نصف القطر: (0.90Å) لتحقيق الاستقرار البنيوي. يؤدي استبدال Zr^{4+} بـ Y^{3+} إلى تكوين شواغر أكسجين للحفاظ على حيادية الشحنة في النظام. و تحفز هذه العيوب الأيونية في أكاسيد الفلورايت خصائص وظيفية استثنائية، مثل موصلية أيونية فائقة للأكسجين، و تعديل فجوة النطاق (للتطبيقات الضوئية والحفزية)، وما إلى ذلك [42،41].



الشكل (3.1): البنية البلورية لأكاسيد الفلورايت

تُوصف الأكاسيد عالية الإنتروبية ذات بنية الفلورايت بصيغ عامة أبرزها $(CeRE)O_{2-\delta}$ و $(HfZrCeM)O_{2-\delta}$ ، حيث يمثل الترميز RE لمجموعة العناصر الأرضية النادرة مثل La، Sm، Nd، Ho، Yb، Gd، وغيرهم، بينما يشير الترميز M لمعدن انتقالي أو قلوي ترابي و تحدد قيمة δ وفقاً لتكافؤ الكاتيون [43].

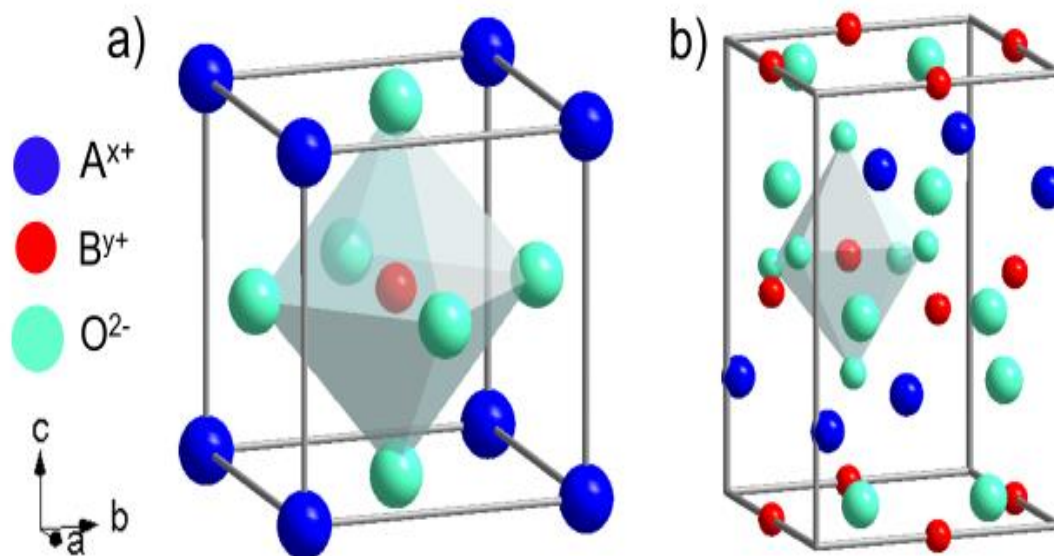
توجد صيغة أخرى مهمة تعرف بالتركيب $RE_2TM_2O_7$ ، حيث يرمز TM للمعادن الانتقالية مثل Zr، Ti، Hf، يتميز هذا المركب بقدرته على التبلور في بنيتين بلوريتين مختلفتين حيث تحدد طبيعة البنية البلورية الناتجة من خلال النسبة بين نصف قطر الكاتيون RE^{+3} لنصف قطر الكاتيون TM^{+4} $[r(RE^{+3})/r(TM^{+4})]$ ، عندما تتراوح هذه النسبة في المجال 1.46-1.78 يتبلور المركب في بنية البيروكلور اما عندما تكون النسبة

اقل من 1.46 يتبلور المركب في بنية الفلورايت المضطربة او المعيبة [44]. ولضمان استقرار بنية الفلورايت في الأنظمة عالية الإنتروبيا، تُطبَّق مجموعة من القواعد الأساسية. تتطلب هذه القواعد أولاً أن تكون أنصاف أقطار جميع الكاتيونات متقاربة ومتشابهة. ثانياً، يجب أن يمتلك أكسيد كاتيون واحد على الأقل بنية بلورية مختلفة عن باقي الاكاسيد. وأخيراً، ينبغي ألا يُظهر كاتيون واحد على الأقل أي قابلية للامتزاج عند دراسة مخطط الطور الثنائي [45].

نتيجةً للخصائص البنوية الفريدة وآليات التطعيم في أكاسيد الفلورايت، تمتلك هذه المواد أهمية تكنولوجية عالية مع تطبيقات عملية واسعة، أبرزها الكتروليتات الحالة الصلبة و طلاءات الحواجز الحرارية (TBCs) [46،44] وذلك نظراً لانخفاض موصليتها الحرارية، و استقرارها الحراري العالي، ومعاملات تمدد حراري منخفضة [47]. يمكن أن يؤثر التنوع الكيميائي الموجود في أكاسيد عالية الإنتروبيا على كل من هذه الخصائص كتعزيز تشتت الفونونات (خفض التوصيل الحراري)، و تثبيط هجرة الحدود الحبيبية (تحسين الاستقرار الميكانيكي)، وغيرها، مما يحفز الباحثين على دراسة أكاسيد الإنتروبيا العالية من نوع الفلورايت لتحقيق أداء وظيفي متطور.

3.7.I. بنية البيروفسكايت (Perovskite structure)

اشتُق اسم "البيروفسكايت (Perovskite)" من المعدن الطبيعي بيروفسكايت CaTiO_3 ، و تتميز المركبات من نوع البيروفسكايت بالصيغة العامة ABX_3 ، حيث يمثل A كاتيون بنصف قطر ايوني كبير بينما يمثل B كاتيون بنصف قطر ايوني صغير و X يمثل الانيون، و بطبيعة الحال في حالة الاكاسيد يصبح الترميز العام من الشكل ABO_3 . أما البنية المثالية للبيروفسكايت فهي بنية مكعبة، حيث تشكل الكاتيونات A و أيونات الأكسجين O^{2-} معاً بنية مكعبة ممرزة الوجه حيث تقع الكاتيونات A في زوايا المكعب و ايونات O^{2-} في مركز اوجه المكعب، على شكل ثماني سطوح منتظم يتموقع في مركزه الكاتيون B كما هو موضح في (الشكل 4.I).



الشكل (4.1): البنية البلورية للبيروفسكايت (a) بنية مكعبة (b) بنية معينة قائمة

لكن هذه البنية المكعبة المثالية نادرًا ما تتحقق عمليًا؛ إذ تظهر تشوهات هيكلية (مثل الانبعاج، الإمالة، أو الاستطالة) تعتمد على أنصاف أقطار الكاتيونات وحالات أكسديتها. في الواقع، تُعدُّ هذه التشوهات الهيكلية أساسًا لخصائص البيروفسكايت الاستثنائية، كالخصائص الكهروضغطية والحرارية و الظواهر المتعددة الحديدية [48]. ولفهم هذه التشوهات والتنبؤ بها كميًا، يعتبر عامل التحمل (t_G) لجولدشميت (Goldschmidt tolerance factor) المبين في المعادلة (3.1) أداة قيمة للتنبؤ بالتشوهات الهيكلية والانحرافات عن البنية المكعبة المثالية في مركبات البيروفسكايت [55]

$$t_G = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (3.1)$$

حيث تشير R_A ، R_B ، R_O إلى نصف قطر الكاتيونات A و B و أنيون الأكسجين O على التوالي. وفقًا لمبدأ جولدشميت، تستقر البنية المكعبة المثالية للبيروفسكايت عندما يقترب عامل التحمل (t_G) من القيمة واحد ($t_G \sim 1$)، مما يعكس توازنًا هندسيًا بين أحجام الكاتيونات المختلفة في الشبكة البلورية. عند انحراف قيمة عامل التحمل عن هذه القيمة المثالية، تنشأ تشوهات هيكلية تُنتج أطوارًا بلورية مختلفة، حيث عندما تكون

قيمة عامل التحمل اكبر من واحد ($t_G > 1$) و التي تنشأ عن وجود كاتيونات A كبيرة الحجم نسبياً أو كاتيونات B صغيرة الحجم يتبلور المركب في بنية بلورية سداسية (hexagonal) او رباعية (tetragonal) كما هو ملاحظ في مركب $BaNiO_3$ ، بينما عندما تكون الكاتيونات A صغيرة الحجم نسبياً أو الكاتيونات B كبيرة الحجم تصبح قيمة معامل التحمل اقل من الواحد ($t_G < 1$)، تحدث انحناءات أكثر تعقيداً في الشبكة البلورية، مما يفضل تكوين بنية معينة (Orthorhombic) أو ثلاثية الميل (Triclinic) ذات تماثل أقل. هذه التشوهات البنيوية تنتج عن عدم الملاءمة الهندسية بين أحجام الأيونات المختلفة وضرورة الحفاظ على الاستقرار الكهروستاتيكي للشبكة البلورية [21،50].

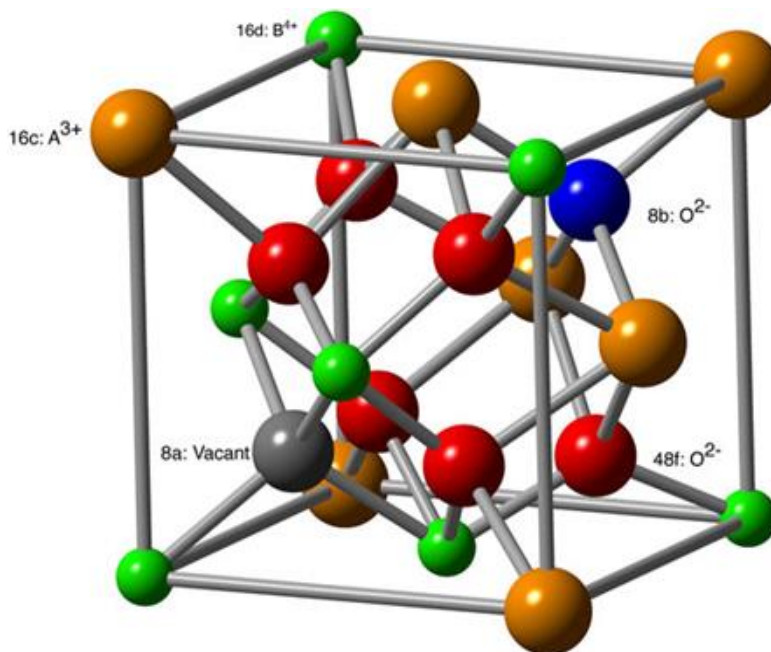
تُعد بيروفسكايتات العناصر الأرضية النادرة والمعادن الانتقالية من النوع $RETMO_3$ (حيث RE: عنصر أرضي نادر، TM: معدن انتقالي) من أكثر عائلات البيروفسكايت أهمية في الأبحاث والتطبيقات التكنولوجية، يُؤدّد التفاعل المعقد بين التركيب الكيميائي والبنية البلورية والخصائص الفيزيائية في هذه المركبات موادّ واعدّة لتطبيقات هندسية متقدمة كالتأثيرات المغناطيسية الكهربائية [51]، والفعالية التحفيزية [52]، والسلوكيات الإلكترونية [53]، بالإضافة إلى الخصائص الكهروكيميائية وآليات النقل المرتبطة بها [54] مدعومةً بخصائص فريدة.

4.7.I. بنية البيروكلور (Pyrochlore structure)

تتميز بنية البروكلور بالصيغة $A_2B_2O_7$ و التي تنتمي للمجموعة الفراغية ($Fd\bar{3}m$, space No. 227) حيث A عبارة عن كاتيونات ثلاثية التكافؤ (عناصر أرضية نادرة) تشغل المواقع البلورية 16d بالاحداثيات $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ بينما تشغل الكاتيونات B رباعية التكافؤ (معادن انتقالية) المواقع البلورية 16c عند الاحداثيات $(0,0,0)$ ، تتوزع أيونات الأكسجين على موقعين بلوريين منفصلين الموقع 48f بالاحداثيات $(x_{48f}, 0.125, 0.125)$ و الموقع 8b عند الاحداثيات $(0.375, 0.375, 0.375)$ ، في حين توجد فجوات الأكسجين الطبيعية في المواقع البلورية 8a بالاحداثيات $(0.125, 0.125, 0.125)$ ، مما يخلق بنية معقدة تتميز بوجود مواقع شاغرة منتظمة في الشبكة البلورية [55] كما هو موضح في الشكل (5.I).

وبناءً على هذا التوزيع المكاني للمواقع البلورية، تختلف أنماط التناسق بين الكاتيونات حسب أحجامها الأيونية وطبيعة ارتباطها بأيونات الأكسجين المحيطة. فنجد أن الكاتيونات من النوع A ذات الأقطار الأيونية الكبيرة تتميز بتناسق ثماني، حيث ترتبط مع اثنين من أيونات الأكسجين الموجودة في الموقع 8b وستة أيونات أكسجين أخرى تحتل الموقع 48f، في المقابل تُظهر الكاتيونات من النوع B ذات الأحجام الأيونية الأصغر تناسقاً سداسياً من خلال ارتباطها بستة أيونات أكسجين موزعة على الموقع البلوري 48f. أما فجوات الأكسجين الطبيعية في الموقع 8a فتتواجد محاطة بأربعة كاتيونات من النوع A [56]. يؤدي الوجود الطبيعي لفجوات الأكسجين و اختلاف انواع الجوار لحدوث تحولات طورية مثيرة للاهتمام مما يضيف على بنية البيروكلور خصائص فيزيائية و كيميائية مميزة.

وفقاً لدراسات أجراها Wright وزملاؤه [57]، وجدوا انه يمكن الانتقال بين بنيتي البيروكلور والفلورايت المعيبة، لا يتأثر هذا الانتقال من النظام إلى الفوضى بإنتروبيا الخلط، ولكنه على الأرجح يُحفَّز بواسطة نسبة نصف قطر الكاتيون إلى الأنيون (r_c/r_a)، عندما تتراوح قيمة هذه النسبة بين 1.46 و 1.78 يتبلور النظام في بنية البيروكلور في حين اذا كانت هذه النسبة اقل من 1.46 يفضل النظام التبلور في بنية فلورايت معيبة مضطربة [58].



الشكل (5.1): البنية البلورية للبيروكلور

يمكن تصنيع الأكاسيد عالية الانتروبيا ذو بنية البيروكلور بعدة طرق مختلفة حيث تعتبر تفاعلات الحالة الصلبة [59] من أكثر الطرق استخداماً، بالإضافة إلى طريقة الترسيب و التحضير بالاحتراق [60،61]، و طريقة التحليل الحراري [62]، وطريقة السول-جيل [63]، والطحن الميكانيكي [64]. تتميز بنى البيروكلور بمكانة خاصة من بين جميع البنى البلورية الخرى يرجع هذا التميز إلى التنوع في تركيباتها و خصائصها الفيزيائية و الكيميائية و التي تشمل النقل الحراري [65،66]، و النقل الأيوني [67،68]، سعة تخزين النفايات [69]، امتصاص النيوترونات [70]، و استقرارها الممتاز في درجات الحرارة العالية [68].

تكتسب هذه المواد أهمية تطبيقية إضافية مثل تخزين الطاقة [71]، و طلاء الحاجز الحراري [72] من خلال قابليتها العالية للتحكم في خصائصها، حيث يمكن تعديل هذه الخصائص بدقة عبر تغيير الأيونات المكونة لها. هذه المرونة التركيبية تفتح آفاقاً واسعة لتطوير مواد مخصصة تلبي متطلبات تطبيقات محددة، مما يعزز من قيمتها العلمية والتكنولوجية في مختلف المجالات الصناعية والبحثية.

8.I. خصائص المواد عالية الانتروبيا

1.8.I. الخصائص الميكانيكية

تتميز المواد عالية الانتروبيا بمجموعة من الخواص الميكانيكية المتقدمة التي تجعلها مواد واعدة للتطبيقات الهندسية. تتحدد هذه الخصائص من خلال التفاعل المعقد بين التركيب الكيميائي و البنية و طريقة التحضير المستخدمة [73] تتضمن هذه الخواص الأساسية ما يلي:

- أ. **القوة والصلابة العالية** : تُظهر المواد عالية الانتروبيا قوة و صلابة عاليتين بشكل استثنائي [74،75]، مما يمنحها قدرة فائقة على مقاومة التشوه والانكسار تحت الأحمال المختلفة. تُعزى هذه الخاصية إلى البنية البلورية المعقدة والترابط القوي بين العناصر المكونة لها، مما يجعلها مناسبة للتطبيقات التي تتطلب مقاومة ميكانيكية عالية.
- ب. **المقاومة المتميزة للتآكل** : تُبدي هذه المركبات مقاومة استثنائية للتآكل [76] بفضل تركيبها الكيميائي الفريد والتوحيد الهيكلي المميز. يمكن هذا التماسك المتين الحفاظ على الاستقرار في البيئات العدوانية والمؤكسدة، مما يضمن عمراً أطول في الظروف القاسية.

ج. الأداء الحراري المتفوق : تُحافظ مركبات الكربون الهيدروكربونية على أداء ميكانيكي مستقر في نطاق واسع من درجات الحرارة العالية [77]. يُعزى هذا الثبات الحراري إلى قوة الروابط الذرية وانتظام البنية البلورية، مما يجعلها قادرة على تحمل الإجهادات الحرارية دون تدهور كبير في خواصها الأساسية.

د. مقاومة الاجهاد والأحمال الدورية : نتيجة للتوحيد الهيكلي والتركيب متعدد العناصر، تُظهر هذه المركبات مقاومة ملحوظة للاجهاد الميكانيكي. تمكن هذه الخاصية المواد من المحافظة على ثباتها البنيوي وأدائها الميكانيكي تحت تأثير الأحمال الدورية المتكررة لفترات زمنية ممتدة، مما يجعلها مثالية للتطبيقات التي تتطلب استقرار و ثباتا طويلة المدى [73].

2.8.I الخصائص الحرارية

تعرف الناقلية الحرارية بأنها قدرة المادة على توصيل الحرارة، والتي تحدد من خلال انتقال الفونونات والإلكترونات [78]، تتمتع المواد عالية الانتروبيا بناقلية حرارية منخفضة نظرا لوجود عناصر متعددة في تركيبها [79] هذا التركيب المعقد يحفز اضطراب الشبكة البلورية، مما يؤدي إلى تشتيت الفونونات وبالتالي تقليل الناقلية الحرارية بشكل كبير، حيث افاد الباحث Liu و اخرون ان الناقلية الحرارية تتناقص بزيادة الانتروبيا و ان الحد الأدنى من الناقلية الحرارية يتحقق فقط بوجود خمسة او ستة كاتيونات [80]، تعد هذه الخاصية مفيدة لعدة تطبيقات مثل طلاءات الحاجز الحراري لحماية الأسطح المعدنية للأنظمة عالية الحرارة مثل التوربينات أو المحركات النفاثة [68]، وهذا ما أكدته دراسة قام بها Li وزملاؤه [81] على الأكاسيد عالية الإنتروبي القائمة على الزركونات والعناصر الأرضية النادرة ذات البنى البيروكلورية أحادية الطور، حيث أظهرت دراساتهم أن هذه المواد تتمتع بثبات حراري جيد عند درجة حرارة 1773 كلفن، والتي تُعتبر درجة حرارة نموذجية لتطبيقات طلاءات الحاجز الحراري [82]. كما يُعدّ الاستقرار الحراري العالي والتمدد الحراري المناسب مع الركيزة من السمات الأخرى لسيراميك طلاء الحاجز الحراري [83]، بالإضافة لذلك، تتميز هذه المواد عادة باستقرار حراري ممتاز [84]، مما يسمح لها بالحفاظ على بنية وأداء ثابتين حتى في بيئات درجات الحرارة العالية. يعزى هذا الاستقرار إلى تأثير الإنتروبيا العالي، الذي يمنع عملية الانتشار وفصل الطور التي قد تضعف خصائص المادة.

3.8.I. الخصائص الكهربائية و العزلية

تؤثر الكاتيونات المتعددة في المواد عالية الانتروبيا على خواصها الكهربائية من خلال التشوه الشبكي والتفاعلات المعقدة بين العناصر. تتميز هذه المواد بمرونة استثنائية حيث يمكن تعديل ناقليتها من العوازل إلى الموصلات [85] بتغيير العناصر ونسبها. تُظهر بعض الأنواع ناقلية إلكترونية عالية [86] بينما تتميز أخرى بخصائص عازلة ممتازة بموصلية منخفضة جداً [87]، مما يفتح آفاقاً واسعة للتطبيقات التكنولوجية المتقدمة.

1.3.8.I الخصائص الكهربائية

تُظهر الأكاسيد عالية الإنتروبيا المتبلورة في بنية الفلورايت المعيبة خصائص كهروكيميائية متميزة تتمثل في الناقلية الأيونية العالية، والتي تعزى إلى وجود شواغر الأكسجين الطبيعية (Oxygen Vacancies) في الشبكة البلورية نتيجة للتوزيع العشوائي للكاتيونات، وهذا ما يجعلها مرشحا جيدا كمادة إلكترونية في خلايا الوقود [88]. تستند هذه الأهمية إلى الحاجة الماسة للإلكترونيات ذات موصلية أيونية عالية في أنظمة تخزين الطاقة المتقدمة، حيث تُعتبر بطاريات أيونات الليثيوم (Li-ion)، التي تعتمد على موصلية أيونات الليثيوم في الحالة الصلبة، من أكثر البطاريات القابلة لإعادة الشحن فعاليةً للاستخدام في الأجهزة الإلكترونية والمركبات الكهربائية [89]. وفقا لهذا التوجه، أكد العالم Sarka وآخرون [90] أن مركبات الأكاسيد عالية الإنتروبي تمثل مواد واعدة لتخزين الطاقة في بطاريات أيونات الليثيوم.

2.3.8.I الخصائص العزلية

تعد مواد السيراميك العازلة خياراً ممتازاً للاستخدام في مكونات الإلكترونيات الدقيقة نظراً لمزاياها وفوائدها المتعددة، حيث أحدثت هذه السيراميكيات ثورة في صناعة الإلكترونيات الدقيقة بفضل نفاذيتها العالية و معامل فقد عزل منخفض واستقرارها الحراري، هذا ما سمح بإنتاج مكونات إلكترونية أصغر حجماً وأكثر كفاءة. وقد ثبت مؤخراً أن الأكاسيد عالية الإنتروبيا ذات بنية الملح الصخري تتمتع بثوابت عزل كهربائي عالية ويمكن تحسين خصائصها بتغيير تركيز العناصر المكونة لها [35]، كما أظهرت هذه المواد مقاومات كهربائية عالية نتيجةً للمساهمة الفعالة للإنتروبيا التكوينية في تعزيز تشتت حاملات الشحنة [91]. وفي هذا السياق، أظهر تشين وآخرون [92] تحسناً ملحوظاً في أداء تخزين الطاقة في السيراميك عالي الإنتروبيا، مما يشير إلى أن هذه المواد واعدة للتطبيقات في أدوات تخزين الطاقة القائمة على السعة ويفتح آفاقاً جديدة في مجال تقنيات تخزين الطاقة المتقدمة والإلكترونيات الدقيقة.

4.8.I. الخصائص المغناطيسية

تعد المغناطيسية ظاهرة فيزيائية أساسية تنشأ من حركة الشحنات الكهربائية والسلوك المغزلي للإلكترونات، مما يؤدي إلى مجموعة واسعة من التطبيقات التي تمتد من أجهزة تخزين الذاكرة المغناطيسية التقليدية إلى التطبيقات المتقدمة في الإلكترونيات الدورانية وتقنيات الاستشعار الكمي والحوسبة الناشئة [93-95]. تبرز المواد عالية الانتروبيا كقناة مبتكرة تُحدث ثورة في الخصائص المغناطيسية، حيث أن طبيعتها الفوضوية عالية الانتروبي تعمل على اضطراب وتعديل الخصائص المغناطيسية التقليدية بطرق غير مسبوقة. تُظهر هذه المواد خواص مغناطيسية متنوعة تشمل المغناطيسية البارامغناطيسية والحديدية والمضادة الحديدية والحديدية، مما يتيح تصميم مواد بخصائص محددة من خلال التحكم في أنواع ونسب المكونات [96]. هذه القدرة على التحكم والتصميم تفتح آفاقاً واسعة في عدة مجالات من بينها التطبيقات الطبية الحيوية مثل فصل الخلايا والتصوير بالرنين المغناطيسي وتوصيل الأدوية المُستهدفة وعلاج السرطان بفرط الحرارة [97]، كما أثبت سينغ وآخرون [98] فعاليتها. كما تجد تطبيقات واسعة في تخزين المعلومات والإلكترونيات الدورانية وتقنيات التبريد والحماية من الإشعاع وأجهزة الاستشعار [99]، مما يجعلها منصة تقنية واعدة للتطبيقات المغناطيسية المتطورة.

4.8.I. الخصائص الضوئية

تمثل الخصائص الضوئية للأكاسيد عالية الإنتروبيا محورا بحثيا حيويا، ليس فحسب لإمكاناتها التطبيقية المستقبلية، بل كذلك لدورها الأساسي في استكشاف البنية الإلكترونية لهذه المواد المتقدمة. في هذا الإطار، قام تشن وزملاؤه [4] بدراسة معمّقة لفجوة النطاق الضوئي في الأكاسيد عالية الإنتروبيا، حيث كشفت نتائجهم عن امتلاك هذه المواد لشفافية مرتفعة في المنطقة تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي.

تكتسب هذه الخصائص البصرية أهمية استثنائية عند دراسة الأكاسيد المدعّمة بالعناصر الأرضية النادرة، والتي تُظهر قدرات فريدة في تحويل الأطوال الموجية للضوء، مما يؤهلها لتكون مرشحات واعدة في تعزيز الكفاءة

الكمية للخلايا الكهروضوئية [100، 101]

تتجسد آلية تحويل الطول الموجي في هذه الأنظمة المادية من خلال عمليتين متميزتين ومتكاملتين: أولاً، التحويل التصاعدي الذي يُمكن من تحويل الإشعاع ذو الأطوال الموجية الطويلة إلى إشعاع بأطوال موجية أقصر و طاقة أعلى؛ وثانياً، التحويل التنازلي الذي يحوّل الإشعاع قصير الطول الموجي إلى إشعاع بأطوال

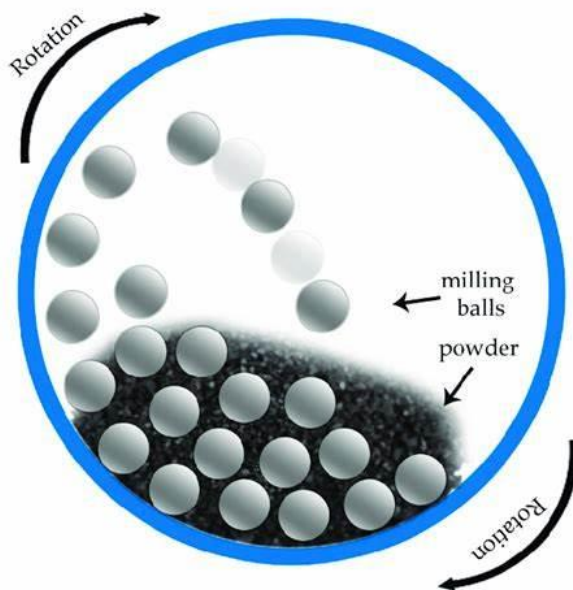
موجية أطول وطاقة أقل [101]. هاتان الخاصيتان البصريتان تفتحان مجالات تطبيقية واسعة في منظومة تقنيات الطاقة المتجددة.

9.I الطرق التجريبية

تلعب طرق التخليق دوراً محورياً في إنتاج السيراميك عالي الإنتروبيا، حيث يتطلب اختيار الطريقة المناسبة مراعاة استقرار الطور وتوزيع العناصر وشكل المنتج النهائي. تُقسم طرق التخليق إلى: صلبة (مثل السحق الكروي)، سائلة (مثل السول-جل والترسيب)، وغازية (مثل الترسيب بالتناثر). ركزنا في دراستنا على الطرق الصلبة (الطحن الكروي)

1.9.I.1 السحق الكروي (تفاعل الحالة الصلبة)

تُعد تقنية السحق الكروي (الشكل 5.I) طريقة شائعة لتحضير السيراميك عالي الإنتروبيا، حيث يتم خلط مساحيق الأكاسيد الأولية بكرات طحن لإنتاج جسيمات نانوية. تتميز هذه الطريقة ببساطتها وتكلفتها المنخفضة ، غير أن الجسيمات الناتجة قد تكون غير منتظمة الشكل. يتم فيها نوعان من التفاعلات: تفاعلات الحالة الصلبة (للمساحيق) والتخليق الكيميائي الميكانيكي (للأملاح المعدنية). وتعتمد كفاءة التفاعل على درجة انصهار المواد. فعند التعامل مع مواد ذات درجة انصهار منخفضة، يمكن حدوث انتشار بين الجسيمات أثناء الطحن في درجة حرارة الغرفة [102]. أما في حالة المواد ذات درجة الانصهار العالية، فإن الطحن الكروي يُستخدم عادةً لخلط المكونات فقط، ويحدث الانتشار بشكل أساسي خلال مرحلة المعالجة الحرارية اللاحقة [103].



الشكل (6.I): مبدأ عمل الساحق الكروي.

2.9.I. طريقة السائل-هلام

تُعد طريقة السائل-هلام إحدى طرق التخليق الكيميائي الرطب لإنتاج السيراميك عالي الإنتروبيا، وتتميز بتكلفتها المنخفضة وإنتاج جسيمات نانوية عالية النقاوة في درجات حرارة منخفضة. تعتمد الطريقة على تفاعل بين ألكوكسيد المعدن (M-OR) وملح المعدن (مثل النترات أو الكلوريد) لتكوين أكسيد المعدن. يمكن تحضير الألكوكسيد مباشرة أو في الموقع من خلال تفاعل ملح المعدن مع الإيثر أو الكحول. تتم هذه التفاعلات في بيئة مائية أو غير مائية، وتُستخدم لإنتاج الأكاسيد ذات الخواص المستهدفة [104].

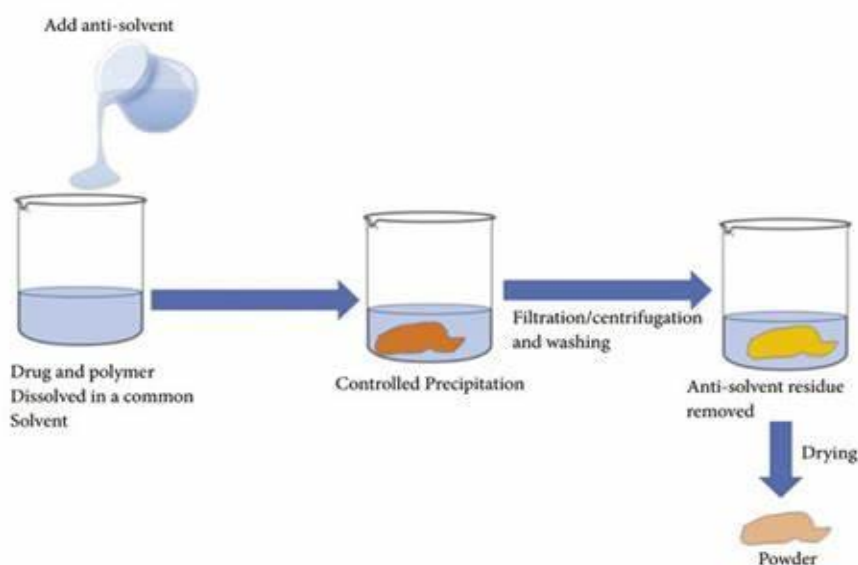
3.9.I. الاحتراق المحلوي

تُستخدم طريقة الاحتراق المحلوي لتخليق أكاسيد السيراميك عالي الإنتروبيا عبر تفاعل بين الوقود (مثل الجليسين) والمؤكسد (عادةً نترات الفلزات) والأكسجين، ما يؤدي إلى تكوين الأكاسيد، الماء، وثاني أكسيد الكربون. يُحضّر المعلق (Sol) بخلط نترات الفلزات المميّهة بالماء والوقود، ثم يُجفف لإنتاج هلام (Gel)

يُخضع لعملية احتراق حراري، وتُحسب درجة حرارة الاحتراق باستخدام معادلة التالفة التي تعتمد على الإنثالبي والسعة الحرارية [105]

$$T_c = T_0 + (\Delta H_r^0 + \Delta H_p^0)/C_p$$

تتميز هذه الطريقة بالكفاءة، وانخفاض التكلفة، وإمكانية تطبيقها على نطاق واسع من الأكاسيد والمواد السيراميكية الأخرى. يُعد الاحتراق بالسول-جيل أسلوباً مشابهاً يجمع بين تقنيتي الاحتراق المحلوي والسول-جيل باستخدام حمض الستريك كوقود ومُعد في آن واحد [106].



الشكل (7.1): طريقة تخليق الاحتراق المحلوي .

4.9.I. التخليق المائي الحراري و التخليق المذيبي الحراري

يعتمد التخليق المائي الحراري والمذيبي الحراري على تبلور المواد في أوتوكلاف مغلق تحت ضغط وحرارة مرتفعين، حيث يُستخدم الماء كمذيب في الطريقة المائية ومذيب عضوي في الطريقة المذيبية. تتحكم في مورفولوجيا الجسيمات وأحجامها عدة عوامل مثل درجة الحرارة ودرجة الحموضة وتركيز المتفاعلات. تُستخدم هاتان الطريقتان لإنتاج المواد النانوية مثل TiO_2 والجرافين، وهي مناسبة لتخليق السيراميك عالي الإنتروبية

نظراً لبساطتهما مقارنةً بالطرق الأخرى. على سبيل المثال، تمكن وانغ وزملاؤه من تحضير $(\text{CoCuFeMnNi})_3\text{O}_4$ بأحجام تصل إلى 5 نانومتر باستخدام التخليق المذيبي الحراري [107].

5.9.I. الترسيب المشترك والمعالجة المائية الحرارية

يُستخدم الترسيب المشترك عادةً لتخليق فوسفورات نانوية قائمة على الأكاسيد أو الفلوريدات [108]، حيث تتفاعل السلائف (مثل الكلوريدات أو النترات) مع قاعدة مثل (NaOH) في مذيب مناسب. يمكن دمج هذه الطريقة مع المعالجة المائية الحرارية لتعزيز تجانس المنتج. تُستخدم هذه الطرق لتخليق بعض الأكاسيد عالية الإنتروبية، مثل $(\text{Mg,Co,Ni,Cu,Zn})\text{O}$ [109] تُساهم هذه الأساليب في الحصول على مواد عالية النقاوة وخصائص متقدمة في التطبيقات المتقدمة.

الفصل الثاني

الطرق التجريبية المتبعة والأجهزة المستعملة

مدخل

في هذا الفصل، إسترعنا المواد الأولية المستخدمة، وطرق تحضير العينات السيراميكية عالية الإنتروبيا، بالإضافة إلى الأجهزة والتقنيات التجريبية المعتمدة في تصنيع المساحيق والعينات وقياس مختلف الخصائص الفيزيائية كالكتلة الحجمية ومعامل التمدد الطولي و التحليل الحراري و التحولات الطورية و انعراج الأشعة السينية.

II. 1. مقدمة

يُعتبر تحضير العينات خطوةً أساسيةً في هذا البحث. يقدم هذا الفصل المخطط التجريبي لتصنيع عينات سيراميكية عالية الإنتروبيا ذات الصيغة الكيميائية العامة $A_2B_2O_7$ ، حيث العنصر A عبارة عن مجموعة من اللانثانيدات و التي تشمل كلُّ من (La, Nd, Sm, Ho, Gd, Yb) واما العنصر B فعبارة عن الزركونيوم (Zr). لتحليل وتوصيف المواد الأولية والعينات المُحضرة، استُخدمت التقنيات التالية:

- حيود الأشعة السينية (XRD) لتحديد البنية البلورية.
- التحليل الحراري الوزني (TGA) لدراسة التغيرات الكتلية.
- التحليل الحراري التفاضلي (DTA) لتحديد التحولات الطورية.
- جهاز قياس التمدد الطولي (Dilatometer) لدراسة الخصائص الحرارية.
- برنامج HighScore Plus لتحليل بيانات حيود الأشعة السينية وتحديد البنى والأطوار البلورية.

II. 2. المواد الأولية المستعملة

اعتمدت الدراسة على استخدام سبعة أكاسيد معدنية تجارية عالية النقاوة (نقاوة $\leq 99.9\%$) كمواد أولية أساسية في تحضير سيراميك عالي الإنتروبيا وهي مبينة في الشكل (II.1)، شملت: أكسيد الإيتريوم (Yb_2O_3)، أكسيد الساماريوم (Sm_2O_3)، أكسيد اللانثانوم (La_2O_3)، أكسيد الغادولينيوم (Gd_2O_3)، أكسيد الهولميوم (Ho_2O_3)، أكسيد النيوديميوم (Nd_2O_3)، وأكسيد الزركونيوم (ZrO_2).



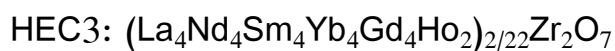
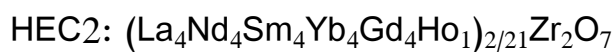
الشكل (II. 1): المواد الأولية المستعملة

II. 3. تحضير المساحيق و العينات

تلعب تقنية التحضير دوراً حاسماً في تحديد الخصائص النهائية للسيراميك عالي الإنتروبي. في هذه الدراسة، أُختيرت طريقة تفاعل الحالة الصلبة (Solid-State Reaction) لتصنيع سيراميكات من نوع $A_2B_2O_7$ ، حيث يمثل العنصر A خليط من اللانثانيدات (La, Nd, Sm, Ho, Gd, Yb) أما العنصر B فيمثل الزركونيوم (Zr). ويعود هذا الاختيار إلى عدة مزايا رئيسية، منها التوافق مع أنظمة عالية الإنتروبي، حيث تتيح تفاعلات الحالة الصلبة توزيعاً متجانساً للعناصر متعددة المكونات في الموقع A. بالإضافة إلى ذلك، توفر هذه التقنية تحكماً دقيقاً في البنية المجهرية عبر عمليات الطحن والخط المكثفة، مما يضمن الحصول على مساحيق ذات مورفولوجيا مُحكمة (حجم الجسيمات ≥ 5 ميكرومتر). كما تُبرز الطريقة كفاءتها من حيث التكلفة والوقت مقارنةً ببدائل مثل الترسيب الكيميائي أو المعالجة الهيدروحرارية، خاصةً في الإنتاج الكمي. لضمان جودة المنتج، أُستخدمت مساحيق أكاسيد عالية النقاوة ($\leq 99.9\%$) كمواود أولية.

في هذا البحث، تم اعتماد الرمز HEC كإختصار للمصطلح العلمي High Entropy Ceramics (سيراميكات عالية الإنتروبي). و لتحضير 5 غرامات من العينة الأساسية HEC1، ذات التركيب الكيميائي $(LaNdSmYbGd)_{2/5}Zr_2O_7$ ، تم حساب الكميات الوزنية الدقيقة للأكاسيد المكونة بناءً على الكتل المولية لكل مركب، حيث وُزنت بدقة مساحيق الأكاسيد الأولية كما يلي: 0.54304 غ من La_2O_3 ، و 0.56083 غ من Nd_2O_3 ، و 0.58123 غ من Sm_2O_3 ، و 0.65688 غ من Yb_2O_3 ، و 0.60422 غ من Gd_2O_3 ، بالإضافة إلى 2.05380 غ من ZrO_2 .

يهدف دراسة تأثير إضافة عنصر الهولميوم (Ho) على الخصائص التركيبية والوظيفية للسيراميك الناتج، تم تحضير أربع تراكيب إضافية (HEC2–HEC5) مع زيادة تدريجية في تركيز Ho، وفق الصيغ التالية:



تم توثيق الكميات الوزنية التفصيلية للأكاسيد المستخدمة في جميع التراكيب المدروسة في الجدول (1. II)، مع ضبط النسب المولية بدقة لتحقيق التوزيع المتجانس للعناصر.

الجدول (1. II): الكميات الوزنية للأكاسيد المستعملة لتحضير 5 غ من مختلف التراكيب.

التركيبية الأكاسيد	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	ZrO ₂	المجموع
HEC1	0.54304	0.56083	0.58123	0	0.65688	0.6042	2.0538	5g
HEC2	0.51619	0.5331	0.55248	0.14966	0.62439	0.57431	2.0499	5g
HEC3	0.49186	0.50798	0.52645	0.28522	0.59497	0.54725	2.0463	5g
HEC4	0.46973	0.48511	0.50276	0.40858	0.56819	0.52262	2.043	5g
HEC5	0.4495	0.46422	0.4811	0.52131	0.54372	0.50012	2.04	5g

بعد الانتهاء من عملية وزن المواد الأولية بدقة (الشكل II.2) وفقاً للنسب المولية المصممة لكل تركيبة، تم إجراء عملية الخلط الميكانيكي لكل عينة على حدة باستخدام ساحق كرات كوكبي عالي الطاقة (Fritsch) P6، مزود بكرات من الزركونيا كما هو موضح في (الشكل II.3) تمت عملية الخلط في درجة حرارة الغرفة (25±2°م) وبسرعة ثابتة مقدارها 300 دورة في الدقيقة لمدة ثلاث ساعات متواصلة، مع الحفاظ على نسبة كرات الطحن إلى المسحوق عند 10:1 لضمان كفاءة عملية الخلط. بعد اكتمال مرحلة الطحن، نُقلت المساحيق المخلوطة إلى دورق زجاجي وحُفظت في فرن تجفيف عند درجة حرارة 120°م لمدة 24 ساعة لإزالة الرطوبة الممتزة وضمان الحصول على مسحوق جاف وناعم ومتجانس استعداداً لمرحلة التلييد الحراري.



الشكل (II.2): خليط المساحيق الأولية.



الشكل (3. II): الساق الكوكبي مع كرات الزركونيا

وبعد ذلك قمنا بصناعة عينات انطلاقاً من المساحيق المحضرة سابقاً عن طريق كبسها بواسطة جهاز الضغط الهيدروستاتيكي أحادي الإتجاه كما هو موضح في الشكل (4. II) تحت ضغط قدره 250 MPa لمدة دقيقة واحدة، قطر العينات المتحصل عليها هو 10 ملم. بعدها تم معالجة هذه العينات في فرن في درجة حرارة تتراوح ما بين 1200-1600°C لمدة 4 ساعات. للحصول على سيراميك ذو كثافة عالية ونسبة تبلور جيدة.

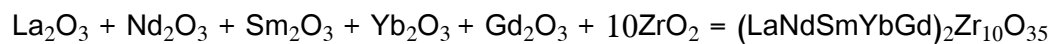
بعد تحضير المساحيق المتجانسة، تم تشكيل عينات سيراميكية اسطوانية الشكل باستخدام جهاز ضغط هيدروستاتيكي أحادي الإتجاه كما هو موضح في الشكل (4. II) ، حيث اخذنا كميات وزنية من هذه المساحيق و وضعناها في قالب من الفولاذ ثم قمنا بكبسها تحت ضغط قدره 250 MPa لمدة زمنية كافية لتوزع الضغط داخل القالب، مما أسفر عن إنتاج عينات أسطوانية الشكل بقطر 10م.م.

لتحسين الخصائص الفيزيائية والميكانيكية للسيراميك وللحصول على سيراميك ذو كثافة عالية ونسبة تبلور جيدة، خضعت العينات المكبوسة لمعالجة حرارية داخل فرن كهربائي من نوع Nabertherm عند درجات حرارة تتراوح بين 1200-1600°م لمدة 4 ساعات، مع معدل تسخين وتبريد محكوم لتفادي تشقق العينات أثناء خروج ماء رطوبتها و الماء الناتج عن تكوينها.

اعتمد تحضير الخلائط المسحوقية (مختلف التركيبات) على معادلات كيميائية دقيقة تحكم نسب الأكاسيد المكونة لكل عينة، وذلك كما يلي:

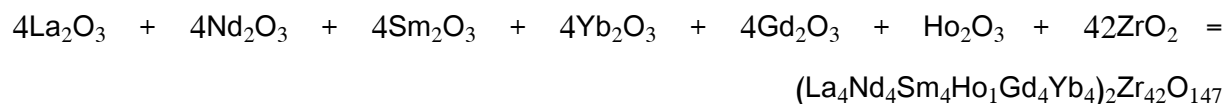
● للعيينة الأساسية (HEC1) بدون هولميوم

● :1HEC

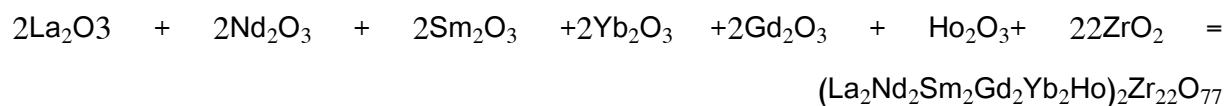


● للعينات المحتوية على هولميوم

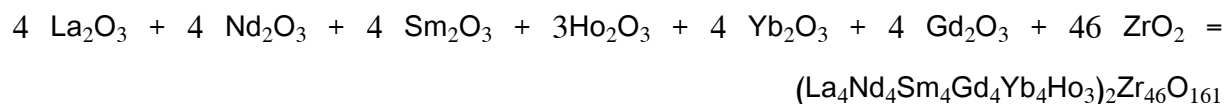
● :HEC2:



● :3HEC



● :4HEC



● :5HEC



الشكل (II. 4): جهاز الضغط الهيدروستاتيكي

II.4. الطرق المتبعة و الاجهزة المستعملة في التحليل و قياس مختلف الخصائص الفيزيائية**II.4.1. جهاز حيود الأشعة السينية (XRD)**

برزت تقنية حيود الأشعة السينية كأداة أساسية في التحليل البنيوي للمواد، تتيح هذه التقنية قياس المسافات بين الذرات وكشف ترتيبها داخل الهياكل البلورية. إن طريقة تفاعل الأشعة السينية مع عناصر الشبكة، المتأثرة بالتركيب المحدد للشبكة، تُمكن من تحديد الخصائص البلورية للمادة. علاوة على ذلك، يوفر هذا النهج رؤى قيمة حول الخصائص الفيزيائية للبلورات، بما في ذلك حجمها واتجاهها. ويشمل مبادئ وتقنيات متنوعة. في هذا البحث، استخدمنا معدات تحليل الأشعة السينية من أجل إجراء تحليل كيميائي للعينات قبل وبعد أي معالجة. أُجري التحليل باستخدام الجهاز المتوفر في مختبرنا بجامعة المسيلة Xpert Pro Panalytical الموضح في الشكل (II.5) والذي يعمل في درجة حرارة الغرفة. بفرق جهد قدره 40 KV وشدة تيار 30 mA. يقوم هذا الجهاز بإطلاق حزمة من الأشعة السينية ذات طول موجي واحد قدره $(\lambda = 1.5418 \text{ \AA})$ من مصدر النحاس $\text{Cu}(K\alpha)$ تسقط على العينة ثم تتعرج بعد التفاعل مع الأطوار البلورية وفقا لقانون براغ. هذا النوع من التحليل يسمح بتحديد الأطوار البلورية المتشكلة أثناء المعالجة الحرارية للمساحيق المحضرة.

$$2. d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

حيث:

θ : زاوية الانعراج.

d : البعد بين المستويات البلورية.

n : عدد صحيح يُحدد رتبة الانعراج.

λ : طول موجة الأشعة السينية.

II.4.2. التحليل الحراري للمساحيق و للعينات المحضرة

لتحديد طبيعة و آلية و حركية التحولات الطورية التي تحدث للمساحيق المحضرة بمختلف التركيبات عند معالجاتها حراريا خاصة التحولات التي تصحب بتغير في الكتلة و كذا التحولات الناشئة أو الماصة للطاقة ، أخذنا كمية صغيرة من كل مسحوق ثم قمنا بمعالجتها حراريا في وجود غاز الأرجون بسرعه تسخين مختلفة بواسطة جهاز التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي من نوع LABSYS EVO DTA/DSC-TG SETARAM كما هو موضح في الشكل (II.6) وذلك تحت شروط تجريبية مضبوطة: تدفق لغاز الأرجون

بمعدل 40ml/min ، وسرعة تسخين قدرها 20°C/min. غالباً ما يتم استخدام الجهاز لتحليل وDTA وDSC TG معا أو بالاشتراك مع تقنيات تحليلية أخرى لتوفير فهم شامل للسلوك الحراري للمادة.



الشكل (II 5): جهاز حيود الأشعة السينية

أ. التحليل الحراري الكتلّي (Thermogravimetric Analysis – TGA)

يُعد التحليل الحراري الكتلّي (TG) تقنية تحليلية دقيقة تُستخدم لرصد التغيرات الكتلّيّة التي تطرأ على العينة عند تعريضها لبرنامج حراري محكم يزداد فيه كل من درجة الحرارة والزمن بشكل مبرمج. تعكس هذه التغيرات الكتلّيّة أحداثاً فيزيوكيميائية مهمة، حيث قد تظهر على شكل تغيرات في الكتلة إما على شكل انخفاض سببه إطلاق الأبخرة أو زيادة سببها امتصاص الغازات.

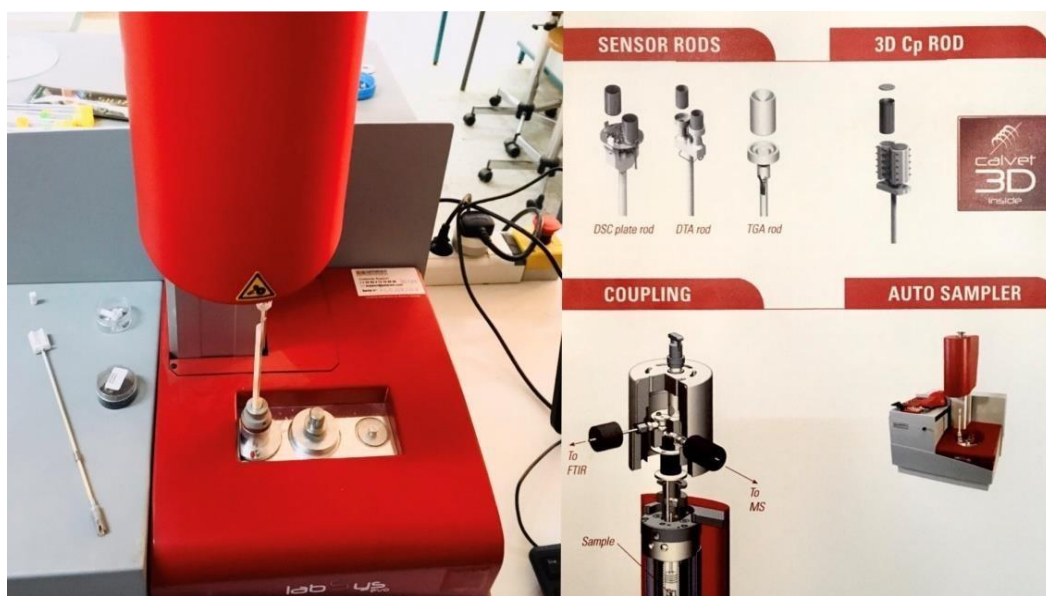
ب. التحليل المسعري التفاضلي (Differential Scanning Calorimetry – DSC)

يُمثل التحليل المسعري التفاضلي تقنية تحليلية حرارية دقيقة تُستخدم لقياس الفروق في التدفق الحراري بين العينة المدروسة ومادة مرجعية خاملة، أثناء تعريضهما لبرنامج حراري محكم يشمل دورات تسخين وتبريد مضبوطة في جو متحكم به. تعتمد هذه التقنية على مبدأ قياس الفرق في الطاقة المطلوبة للحفاظ على تساوي درجات حرارة العينة والمرجع.

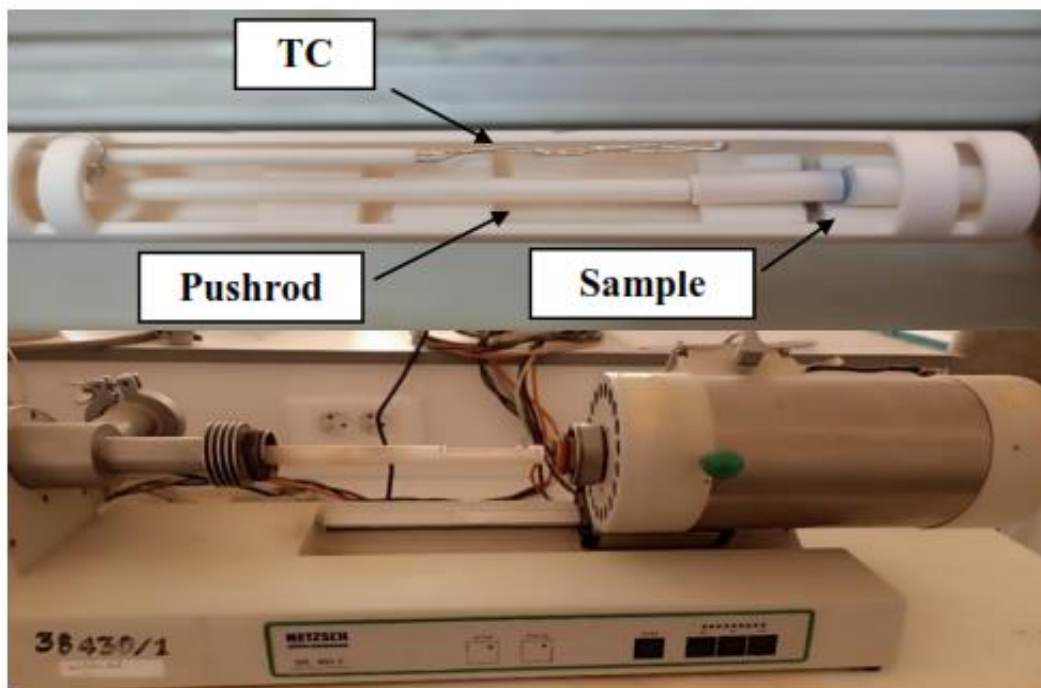
ج. التحليل الحراري التفاضلي (Differential Thermal Analysis – DTA)

التحليل الحراري التفاضلي (DTA) هو تقنية تقوم بقياس الفرق في درجة الحرارة بين العينة ومادة مرجعية غير متفاعلة أثناء تسخينهما أو تبريدهما ضمن برنامج حراري محدد وفي جو غازي محكوم. تُسخن العينة والمرجع بالتزامن، ويُسجّل الفرق في درجات الحرارة الناتج عن التفاعلات الطورية أو التحولات الطاقية في العينة—مثل الامتصاص أو الانطلاق الحراري للطاقة—مقارنةً بالمرجع الثابت. تظهر هذه الاختلافات على شكل قمم أو أخاديد في منحنى DTA، مما يُمكن من تحديد درجات الانصهار، البلورة، التحلل الحراري، وغير ذلك من التحولات الطورية والحرارية في مادة العينة.

أما لحساب معامل التمدد الطولي الخطي للعينات و معرفة تحولاتها الطورية التي تصحب بتمدد طولي خطي أو تقلص أستعملنا جهاز التمدد الطولي التفاضلي من نوع NETZSCH dilatometer model Dil 402C (الشكل II.7) و الذي يعمل على قياس التغير في طول العينة كدالة لكل من الحرارة و الزمن



الشكل (II.6): جهاز التحليل الحراري الكتلي و التفاضلي



الشكل (II 7): جهاز التمدد الطولي التفاضلي

3.4.II. الميزان الكهرومغناطيسي والفرن الكهربائي

استخدم ميزان كهرومغناطيسي حساس من طراز ADAM Nimbus كما يوضحه الشكل (II 8) بقدرة حمل قصوى تصل إلى 120 غراماً وبدقة قراءة تصل إلى 10^{-4} غرام لوزن المساحيق والعينات بدقة عالية. وللمعالجات الحرارية، اعتمدنا فرنًا حراريًا من نوع Nabertherm (الشكل II 9) مجهزًا ببرنامج KanthalApM للتحكم الدقيق بدرجة الحرارة وفترات التعريض الحراري وفقاً للبرامج الزمنية المحددة .



الشكل (II 9): فرن كهربائي



الشكل (II 8): ميزان كهرومغناطيسي

4.4.II. قياس الكتلة الحجمية

تتضمن طريقة أرخميدس تقدير حجم العينة بغمرها في سائل، عادةً ما يكون ماءً مقطرًا. باستخدام مبدأ أرخميدس، تسمح هذه التقنية بتحديد كثافة العينة ومساميتها المفتوحة، خاصةً للمواد ذات المسام. تتضمن العملية الخطوات التالية :

- وزن العينات الملبدة عند مختلف درجات الحرارة في الهواء عدة مرات وأخذ القيمة المتوسطة لها وهي m_1 .
- وضع العينات داخل حوجلة مع التأكد من غمرها كلياً بالماء المقطر ثم بعد ذلك سحب الهواء المتواجد داخل العينات بواسطة مضخة تفريغ الهواء و الموضحة في الشكل (II. 10).
- قياس كتلة العينات داخل الماء المقطر ثم في الهواء عدة مرات وأخذ القيمة المتوسطة لها m_2 و m_3 على الترتيب.
- وأخيراً يتم حساب الكتلة الحجمية وكذا نسبة الفراغات المفتوحة حسب المعادلات التالية :

$$\rho_{app} = \frac{m}{V_T} = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \times \rho_{H_2O} \quad (II. 2)$$

$$\rho_{bulk} = \frac{m_1}{m_1 - m_3} \times \rho_{H_2O} \quad (II. 3)$$

$$X_{V_{po}} \% = \frac{V_{po}}{V_T} \times 100 = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \times 100 \quad (II. 4)$$

حيث ρ_{app} و ρ_{bulk} و ρ_{H_2O} و V_{po}/V_T : هي الكتلة الحجمية الظاهرية والعيانية ونسبة الفراغات المفتوحة للحجم الكلي على الترتيب.



الشكل (II. 10): مضخة تفريغ العينات من الهواء وقياس كتلة العينات داخل الماء المقطر

الفصل الثالث

النتائج التجريبية ومناقشتها

مدخل

يهدف هذا الفصل إلى عرض النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها خلال هذه الدراسة، ومناقشتها بشكل منهجي من أجل فهم الخواص البنيوية والحرارية للعينات المحضرة من مركب HEC. بدأنا بعرض نتائج التحليل الحراري التفاضلي (DTA)، الذي يُستخدم لدراسة التحولات الطورية للمركب وتحديد درجات الحرارة المرتبطة بهذه التحولات. بعد ذلك، تم التطرق إلى نتائج التحليل الكيفي باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) للمساحيق بعد عملية التليد، وذلك من أجل دراسة تأثير المعالجة الحرارية على البنية البلورية للمركب. تُتيح هذه التقنية إمكانية تحديد الأطوار البلورية وملاحظة التغيرات البنيوية الناتجة عن درجات الحرارة المختلفة. تليها نتائج قياس الكتلة الحجمية و معامل التمدد الطولي، والتي تُسهم في تقييم السلوك الحراري للمادة عند التسخين. من خلال هذه النتائج، نستطيع تفسير العلاقة بين ظروف التحضير والخصائص النهائية للمركب، مما يسهم في تحسين تصميم المواد لأغراض تطبيقية محددة.

1.III. التحليل الحراري الكتلتي (TG) و التحليل الحراري التفاضلي (DTA)

لدراسة طبيعة التحولات الطورية، سواء تلك الماصة أو الناشرة للحرارة، والمصحوبة أو غير المصحوبة بفقدان في الكتلة، تم إجراء تحليل حراري تفاضلي وتحليل حراري كتلي على عيني HEC1 و HEC5. تمت المعالجة الحرارية انطلاقاً من درجة حرارة الغرفة وصولاً إلى 1500°C باستخدام جهاز التحليل الحراري الحراري التفاضلي والكتلي (DTA/TG)، وذلك تحت شروط تجريبية مضبوطة: تدفق لغاز الأرجون بمعدل 40ml/min ، وسرعة تسخين قدرها 20°C/min .

من خلال النتائج التجريبية المتحصل عليها، تم رسم منحنيات التحليل الحراري الكتلتي (TG)، وتفاضله (dTG)، بالإضافة إلى منحنيات التحليل الحراري التفاضلي (DTA) لكل من العينتين، كما هو مبين في الشكلين (1.III) و (2.III) على الترتيب. تُعد العينتان HEC1 و HEC5 نماذج مختلفة من حيث نسب التحضير أو التركيب الكيميائي، وعلى الرغم من أن الفروقات في التركيب قد تبدو طفيفة، إلا أن تأثيرها على السلوك الحراري للمادة يمكن أن يكون ملحوظاً. إذ قد تؤثر هذه الاختلافات على درجة حرارة التحولات الطورية، نسبة الفقد الكتلتي، سرعة التحلل، وكذلك ترتيب أو توقيت ظهور التحولات الحرارية. وعند تحليل المنحنيين بدقة، يمكن ملاحظة تباين في درجة بداية أو نهاية بعض التحولات، أو في كمية الكتلة المفقودة، بالإضافة إلى احتمال ظهور تحولات أكثر وضوحاً أو أكثر حدة في إحدى العينتين دون الأخرى.

انطلاقاً من منحنيات DTA-TG-dT الخاصة بالعينة HEC1 مبينة في الشكل (1.III)، تم تسجيل ستة تحولات ماصة للحرارة، خمسٌ منها مترافقة مع فقدان في الكتلة على منحنى TG، بينما التحول السادس لم يُسجل فيه تغير كتلي يُذكر.

- التحول الأول يبدأ عند 67°C وينتهي عند 145°C ، مع فقدان كتلي قدره 0.14% (TG)، تكون سرعته الأعظمية عند درجة الحرارة 85.4°C كما يبينها منحنى (DTA).

- التحول الثاني يمتد من 173°C إلى 247°C ، ويفقد خلاله المركب نقصان كتلي بحوالي 0.34% ، مع سرعة أعظمية عند 219°C موضحة على منحنى DTA، ويعود هذان التحولان إلى تبخر ماء الرطوبة.

- التحول الثالث يظهر في المجال الحراري الممتد من 316°C إلى 427°C ، مع فقدان في الكتلة قدره 3.64% ، ويبلغ الحد الأقصى لمعدل الفقد عند حوالي درجة الحرارة 372°C كما هو موضح على

منحنى DTA . يُعزى هذا التحول إلى التحلل الحراري لهيدروكسيد الساماريوم $Sm(OH)_3$ ، الذي لم يُضف مباشرة إلى تركيبة العينة، بل تكوّن أثناء مرحلة التحضير نتيجة تفاعل أكسيد الساماريوم Sm_2O_3 مع ماء التحضير. في ظروف التحضير الرطبة أو عند وجود فائض من الماء، يمكن لأوكسيد الساماريوم أن يتفاعل جزئياً مكوناً هيدروكسيد الساماريوم، عند التسخين، تخضع مجموعات الهيدروكسيل OH- المرتبطة بأيون الساماريوم (Sm^{3+}) إلى تفاعل تفكك حراري، مما يؤدي إلى تحرير جزيئات الماء (H_2O) من البنية البلورية وتكوّن أكسيد الساماريوم Sm_2O_3 من جديد. هذا التفاعل مسؤول عن الفقد الكتلي المسجّل في هذا المجال، ويُعد مؤشراً على بداية إعادة تشكّل الأوكسيد الأصلي بفعل تفكك الهيدروكسيد [110] .

- التحول الرابع يحدث بين $463^\circ C$ و $497^\circ C$ ، حيث يظهر على منحنى DTA كتحول ماص للحرارة، مع نقص كتلي مقداره 0.66%، وسرعة فقد أعظمية عند درجة الحرارة $486.39^\circ C$. يُعزى هذا التحول إلى التحلل الحراري لنواتج بقايا نترات المعادن (مثل نترات اللانثانوم أو نترات الساماريوم...) التي استُخدمت كمصادر أولية لتحضير الأكاسيد. فعلى الرغم من أن معظم هذه النترات تتحلل في درجات حرارة أقل (عادةً بين $200^\circ C$ و $400^\circ C$) ، إلا أن بعض البقايا قد تبقى ثابتة نسبياً ضمن التركيب، أو ترتبط جزئياً مع مركبات أخرى خلال عملية التحضير الرطب، مما يؤدي إلى تأخر تحللها إلى درجات حرارة أعلى.

- تم تسجيل التحول الخامس في المجال الحراري الممتد من $738^\circ C$ إلى $838^\circ C$ ، حيث يظهر كتحول ماص للحرارة على منحنى DTA ويترافق مع فقدان في الكتلة قدره 0.39% ، كما هو موضح على منحنى TG وتبلغ السرعة الأعظمية لفقد الكتلة عند درجة حرارة $756.60^\circ C$ ، كما يظهر على منحنى dTG. يُعزى هذا التحول إلى التحلل الحراري لهيدروكسيد اللانثانوم $La(OH)_3$ ، والذي لم يُضف مباشرة أثناء التحضير، بل تشكّل خلال المرحلة الرطبة نتيجة تفاعل أكسيد اللانثانوم La_2O_3 مع ماء التحضير الزائد. عند تسخين العينة إلى درجات حرارة مرتفعة، يخضع $La(OH)_3$ المتكوّن لتحلل حراري ينتج عنه إعادة تكوين La_2O_3 مع تحرير بخار الماء [111].

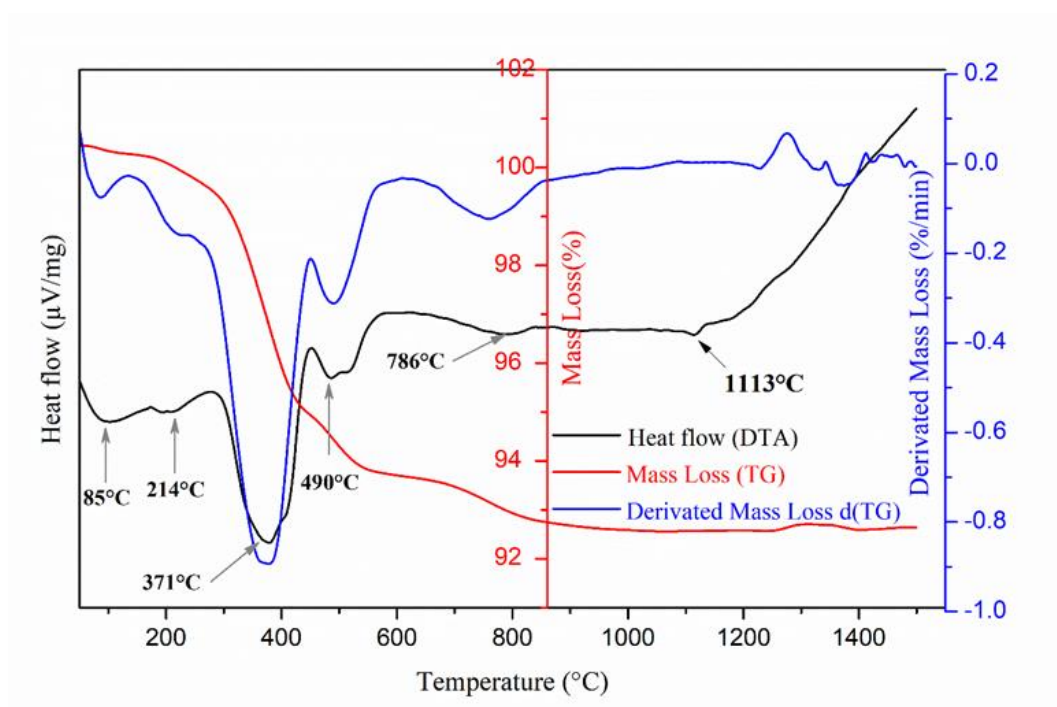
- يسجّل التحول السادس والأخير في المجال الحراري الممتد من $1091^\circ C$ إلى $1134^\circ C$ ، حيث لوحظ تحول حراري ماص للحرارة في منحنى (DTA) دون أي تغير كتلي مرافق في منحنى (TG)، حيث بلغت سرعته الأعظمية عند $1115^\circ C$. يعزى هذا التحول إلى تغير طوري صلب-صلب في بنية أكسيد الزركونيوم (ZrO_2)، حيث تتميز هذه المادة بوجود أطوار بلورية متعددة تعتمد على درجة الحرارة. يُعتقد أن هذا التحول يمثل الانتقال من الطور أحادي الميل (Monoclinic) إلى الطور الرباعي

(Tetragonal)، وهو تحول معروف في الأدبيات العلمية. خلال هذه العملية، تعيد ذرات الزركونيوم والأكسجين ترتيب نفسها داخل الشبكة البلورية دون حدوث أي تفكك كيميائي أو فقدان في الكتلة، مما يفسر عدم وجود تغير كتلي مرافق. يُعد هذا التحول ماصًا للحرارة بسبب الطاقة المطلوبة لكسر الترتيب البلوري القديم وإعادة تشكيل البنية الجديدة. تجدر الإشارة إلى أن درجة حرارة التحول المسجلة (1115°C) قد تكون أقل من القيمة النظرية للتحول الرباعي-المكعب في ZrO_2 النقي (2370°C) بسبب وجود شوائب أو مواد مثبتة في العينة، وهو ما يتوافق مع العديد من الدراسات السابقة حول تأثير المثبتات على سلوك ZrO_2 الطوري [112].

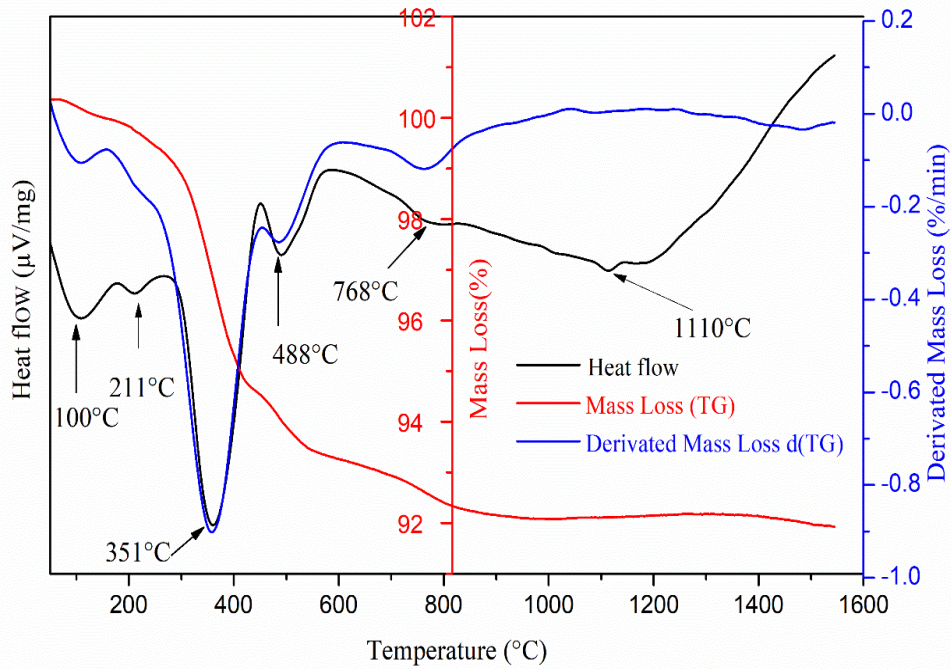
يبين الشكل (2.III) منحنيات التحليل الحراري لعينة HEC5، والتي تكشف عن ستة تحولات ماصة للحرارة مرفقة بتغيرات في الكتلة أو بدونها، موزعة على النحو التالي:

- التحول الأول: يبدأ عند درجة حرارة 70°C وينتهي عند 150°C ، ويرتبط بفقدان كتلي قدره 0.31% . وفقًا لمنحنى TG، بينما تبلغ السرعة الأعظمية لفقد الكتلة عند 107.03°C كما هو موضح في منحنى dTG. يرجع هذا التحول إلى تبخر ماء الرطوبة.
- التحول الثاني: يمتد من 190 إلى 233°C ، بنسبة فقدان كتلي تبلغ 0.30% ، مع سرعة فقد أعظمية عند 208.26°C . ويعود كذلك إلى تبخر الماء المرتبط فيزيائيًا بالمادة، وهو شائع في المواد المحضرة بطرق رطبة.
- التحول الثالث: يظهر في المجال الحراري الممتد من 290°C إلى 420°C ، مع فقدان كتلي كبير نسبيًا قدره 3.57% ، وسرعة فقد أعظمية عند 355.15°C . ينسب هذا التحول إلى التحلل الحراري لمركب هيدروكسيد الساماريوم $\text{Sm}(\text{OH})_3$ ، المتكوّن خلال التحضير نتيجة تفاعل Sm_2O_3 مع ماء التحضير، كما هو وضحناه سابقًا [110]. عند التسخين، تتحلل مجموعات OH^- ، وينطلق بخار الماء، بينما يُعاد تكوين Sm_2O_3 .
- التحول الرابع: يحدث بين 461°C و 510°C ، مرفقًا بفقدان كتلي قدره 0.67% ، وتبلغ السرعة الأعظمية عند 455.13°C . يُنسب هذا التحول إلى التحلل الحراري لبقايا نترات المعادن (مثل نترات اللانثانوم أو نترات الساماريوم) التي لم تتحلل بالكامل في المراحل الحرارية السابقة. وجود هذه البقايا ناتج عن التفاعلات الأولية أو الظروف الرطبة التي تثبت بعض النترات مؤقتًا ضمن البنية.

- أما التحول الخامس الماص للحرارة فيقع في المجال الحراري من 732°C إلى 813°C بنقصان كتلي قدره 0.54% وبلغ سرعة أعظمية في منحنى $d(\text{TG})$ عند درجة حرارة 580°C و يُفسَّر هذا التحول بتحلل هيدروكسيد اللانثانوم $\text{La}(\text{OH})_3$ الناتج عن تفاعل La_2O_3 مع الماء خلال التحضير [111]. عند التسخين، يتحلل $\text{La}(\text{OH})_3$ مطلقًا بخار الماء، ويعاد تشكيل La_2O_3 ، ما يسبب فقدًا في الكتلة في هذا المجال الحراري.
- أما التحول الأخير الماص للحرارة فهو في المجال الحراري من 1082°C إلى 1132°C حيث بلغ سرعة أعظمية عند 1094°C دون أي فقدان ملاحظ في الكتلة. وهذا راجع إلى تغير في بنية ZrO_2 كما شرحناه سابقًا.



الشكل (1.III): التحليل الحراري التفاضلي والتغير الكتلي النسبي المئوي وتفاضله بسرعة $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ للعينة HEC1.



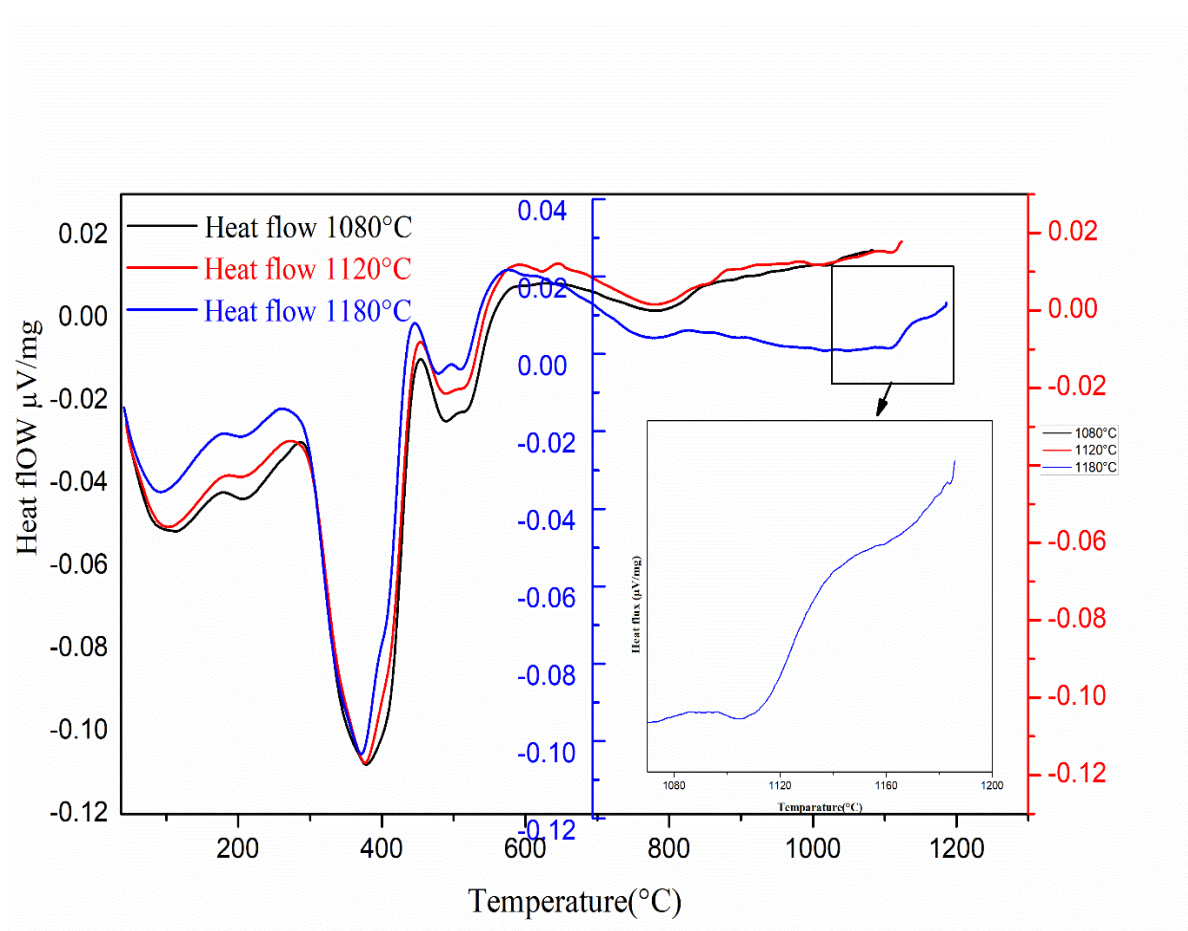
الشكل (2.III): التحليل الحراري التفاضلي والتغير الكتلي النسبي المئوي وتفاضله بسرعة 20°C/min للعينة HEC5

III. 2. التتبع الحراري التفاضلي الموضوعي للعينة HEC1

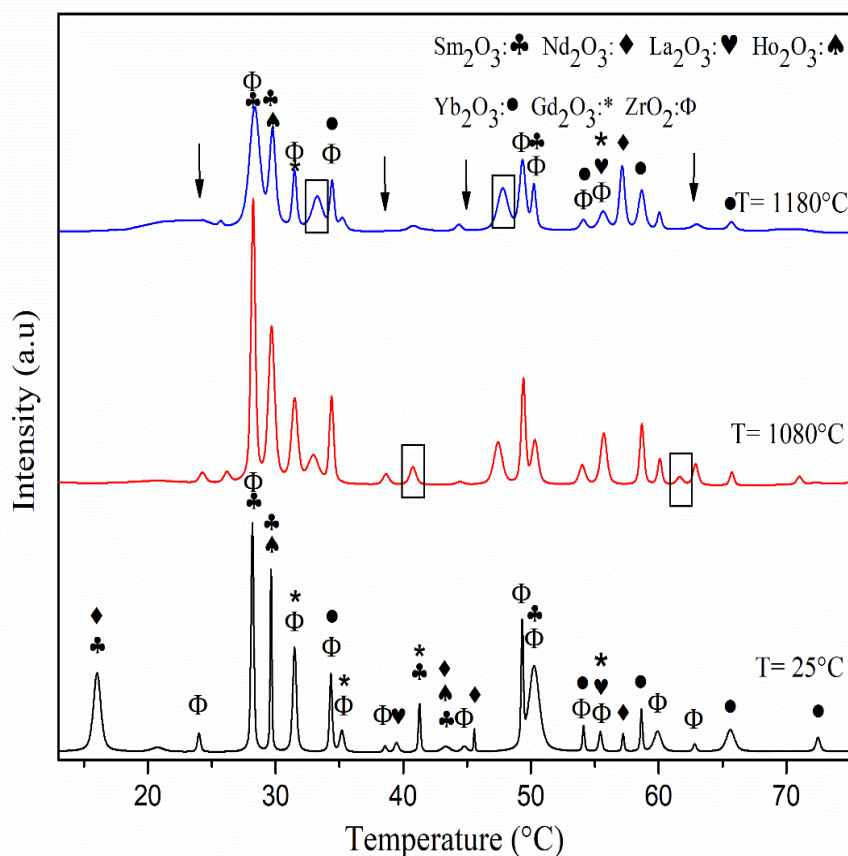
للتحديد الدقيق لطبيعة التحول الطوري الماص للحرارة الذي لوحظ في التحليل الحراري التفاضلي (DTA) لعينة HEC1، والذي لم يصاحبه أي تغير في الكتلة، قمنا بإجراء معالجة حرارية موضعية باستخدام جهاز DTA كدالة لدرجة الحرارة. تم تسجيل وتتبع النبض الماص للحرارة عند درجات حرارة محددة وهي 1080 °C و 1120°C و 1180°C، كما هو موضح في منحنى الشكل (3.III). بعد الإنتهاء من التتبع الحراري التفاضلي، أجرينا تحليلاً كيميائياً للعينة بواسطة تقنية إنعراج الأشعة السينية (XRD) عند نفس درجات الحرارة، وتم عرض النتائج في منحنى الشكل (4.III). ومن خلال هذا المنحنى، يمكننا ملاحظة أن:

عند درجة حرارة 1080°C يُلاحظ اختفاء قمة الإنعراج التي كانت واضحة عند درجة حرارة الغرفة، والتي تم تحديدها بواسطة برنامج High-Score Plus على أنها تعود إلى مركبات Sm_2O_3 و Nd_2O_3 . كما يُلاحظ انخفاض في شدة قمتين أخريين من قمم إنعراج الأشعة السينية مقارنة بالمنحنى عند درجة حرارة الغرفة؛ حيث تم التأكد من أن القمة الأولى تنتمي إلى مركبات Sm_2O_3 و Gd_2O_3 ، بينما القمة الثانية

تخص Gd_2O_3 فقط. إضافةً إلى ذلك، تظهر قمتان مميزتان لطور الفلورايت، وهو ما يتوافق مع التقارير السابقة التي تشير إلى استقرار هذه الطور البلوري في درجات حرارة مرتفعة [112]. أما عند درجة حرارة $1180^\circ C$ ، فيُلاحظ الاختفاء الكامل للقمم التي كانت ضعيفة عند $1080^\circ C$ ، وظهور قممتي إنعراج جديدتين تنتميان إلى طور البيروكلور، كما هو موثق في الدراسات السابقة [113]. كما يُلاحظ تناقص في شدة قمم ZrO_2 ، وهو ما يُفسر بتحول البنية البلورية للزركونيوم من الطور أحادي الميل إلى الطور رباعي الزوايا، وهو تحول طوري معروف في أكسيد الزركونيوم يؤثر على خصائصه البلورية والحرارية.



الشكل (3.III): منحنى التتبع الحراري التفاضلي الموضعي بسرعة تسخين $20^\circ C/min$ للعينة HEC1.

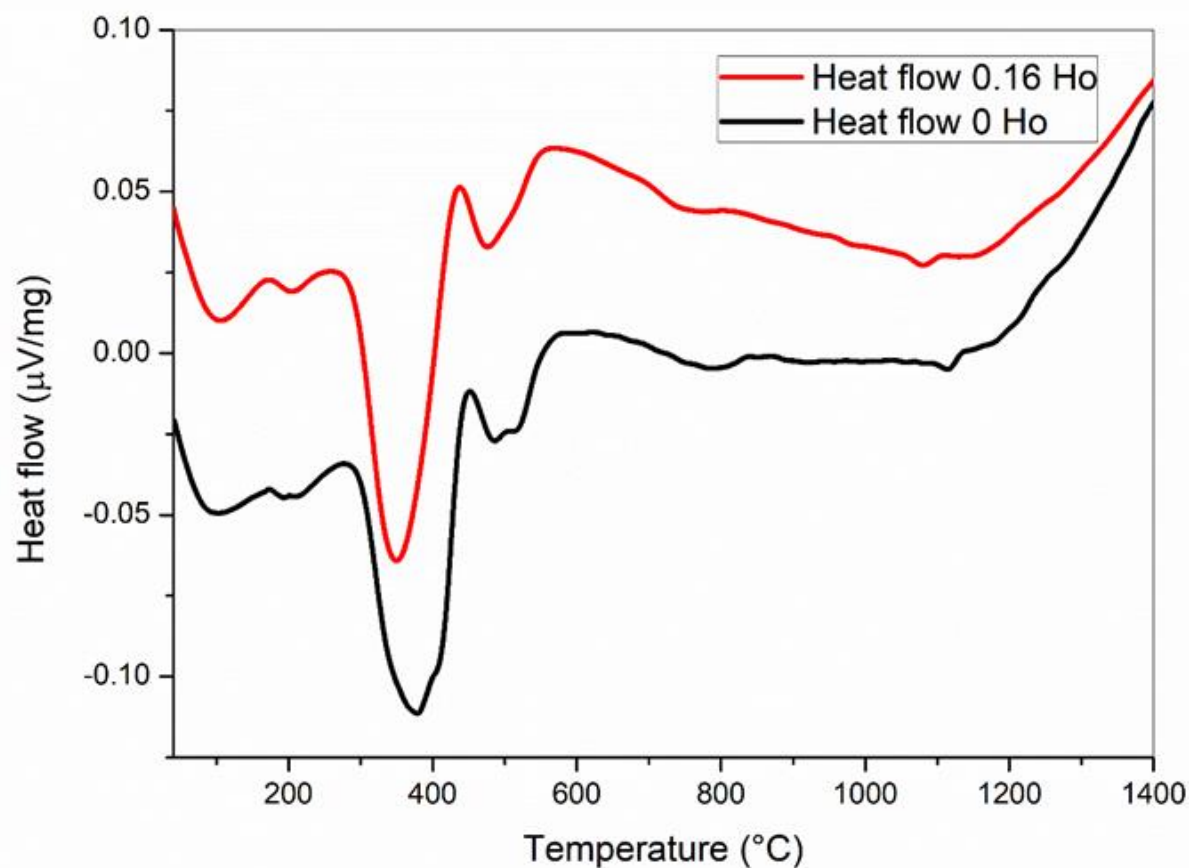


الشكل (4.III): منحنى طيف إنعراج الأشعة السينية عند درجات حرارة مختلفة للعينة الناتجة عن التتبع الحراري التفاضلي للـ HEC1 .

III. 3. تأثير اضافة Ho على التحولات الطورية لكلٍ من العينتين HEC1 و HEC5

من أجل دراسة تأثير إضافة عنصر الهولميوم (Ho) على التحولات الطورية المسجلة بواسطة تحليل DTA والتحقق منها عبر تحاليل XRD لكلٍ من العينتين HEC1 و HEC5، قمنا بإجراء المعالجة الحرارية على العينتين باستخدام جهاز التحليل الحراري التفاضلي بسرعة تسخين مقدارها 20°C/min كما هو موضح في الشكل (5.III)، أظهرت نتائج DTA أن كلتا العينتين تمران بنفس سلسلة التحولات الطورية، وهو ما أكدته أيضاً تحاليل الأشعة السينية. ومع ذلك، لوحظ وجود إزاحة في ذروة التحول نحو درجات حرارة أقل في منحنى العينة HEC5 مقارنةً بـ HEC1. يعكس هذا الانخفاض دور إضافة Ho كمحفز تفاعلي، حيث تسهم أيونات Ho في تقليل طاقة التنشيط المطلوبة لحدوث التحولات الطورية.

وبفضل هذا الانخفاض في طاقة التنشيط، يُصبح إعادة ترتيب الشبكة البلورية أكثر سهولة عند درجات حرارة منخفضة، مما يفسر السلوك الحراري المميز العينة HEC5 مقارنة بالعينة HEC1.



الشكل (5.III): منحنى التتبع الحراري التفاضلي بسرعة تسخين $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ للعينتين HEC1 و HEC5.

4.III. إنعراج الأشعة السينية للعينات الملبدة

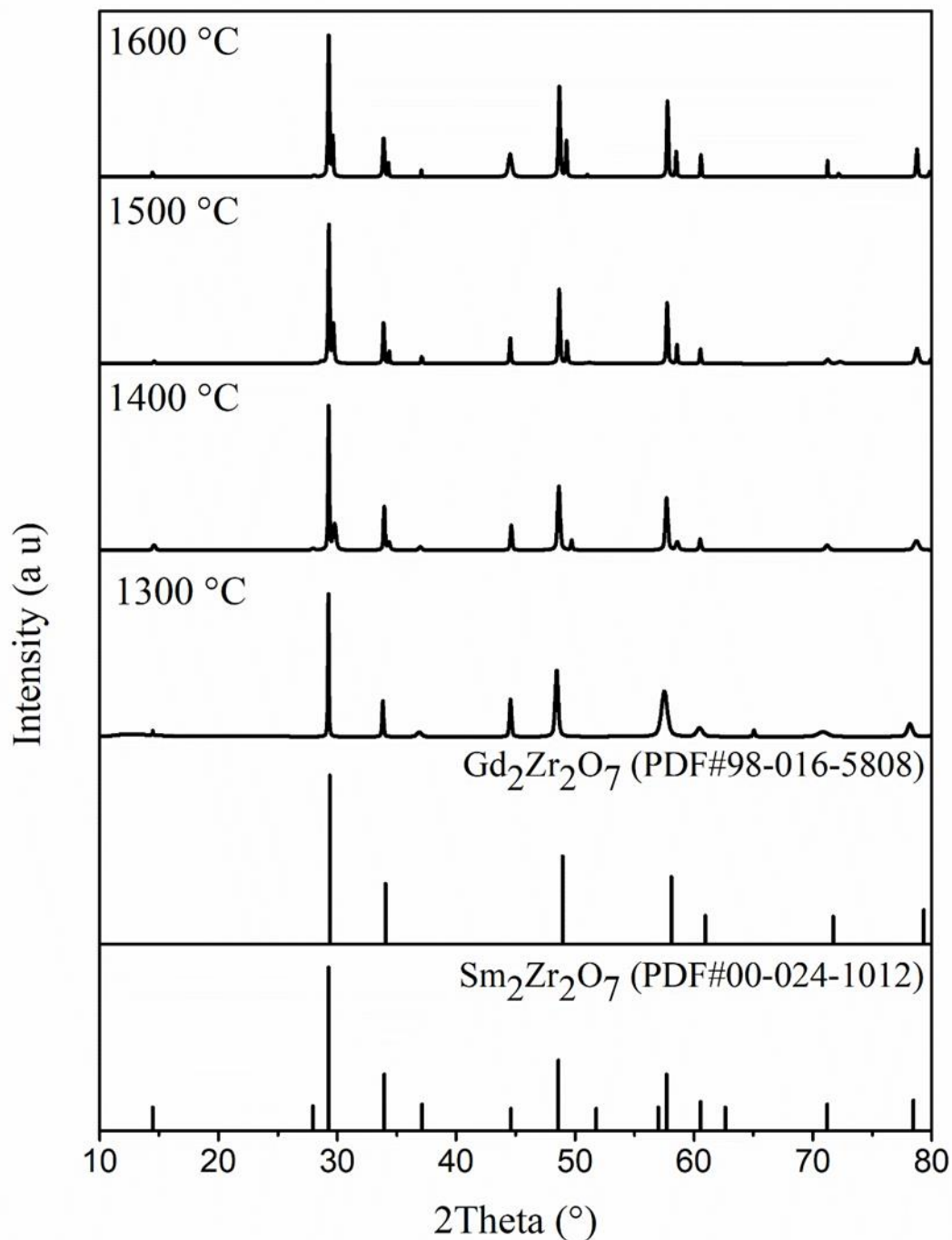
لدراسة تأثير درجة الحرارة على عملية التليد للعينتين HEC1 و HEC5، قمنا بمعالجتها حرارياً في فرن كربائي لمدة 4 ساعات بسرعة تسخين $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، عند درجات الحرارة 1300°C ، 1400°C ، و 1500°C و 1600°C بعد ذلك قمنا بتحليلها عن طريق الأشعة السينية للتعرف على الأطوار البلورية المتشكلة عند كل درجة حرارة وكل من الشكل (6.III) والشكل (7.III) يمثل طيف الأشعة السينية لهذه العينتين HEC1 و HEC5 على الترتيب عند درجات الحرارة السابقة، مرفوقاً بأنماط المراجع القياسية لقاعدة بيانات (DRX)

لكل من $Gd_2Zr_2O_7$ الذي يُعرف بأنه ذو بنية فلورايت مع نسبة أنصاف أقطار الأيونات $R_A/R_B \approx 1.46$ و $Sm_2Zr_2O_7$ ممثلةً ببنية بيروكلور حيث نسبة أنصاف الأقطار $R_A/R_B \approx 1.48$. عند درجة الحرارة $1300^\circ C$ و $1400^\circ C$ يظهر في كلا الشكلين (6.III) و (7.III) وجود قمم مطابقة تمامًا للمرحلة البلورية $Sm_2Zr_2O_7$ البيروكلورية، دون أي قمم أخرى تدل على وجود $Gd_2Zr_2O_7$. تُفسّر هذه النتيجة بأن R_A/R_B لعينة HEC5 يساوي تقريبًا 1.48، أي أعلى من القيمة الحدية (~ 1.46) اللازمة لاستقرار بنية البيروكلور، مما يضمن احتواء العينة على طور وحيد هو $Sm_2Zr_2O_7$ في هذا النطاق الحراري. وإذا كان HEC1 يمتلك نسبة قريبة من هذا الحدّ الفاصل، فإن كلا العينتين يكوّنان في البداية مطلقًا طور $Sm_2Zr_2O_7$ البيروكلوري.

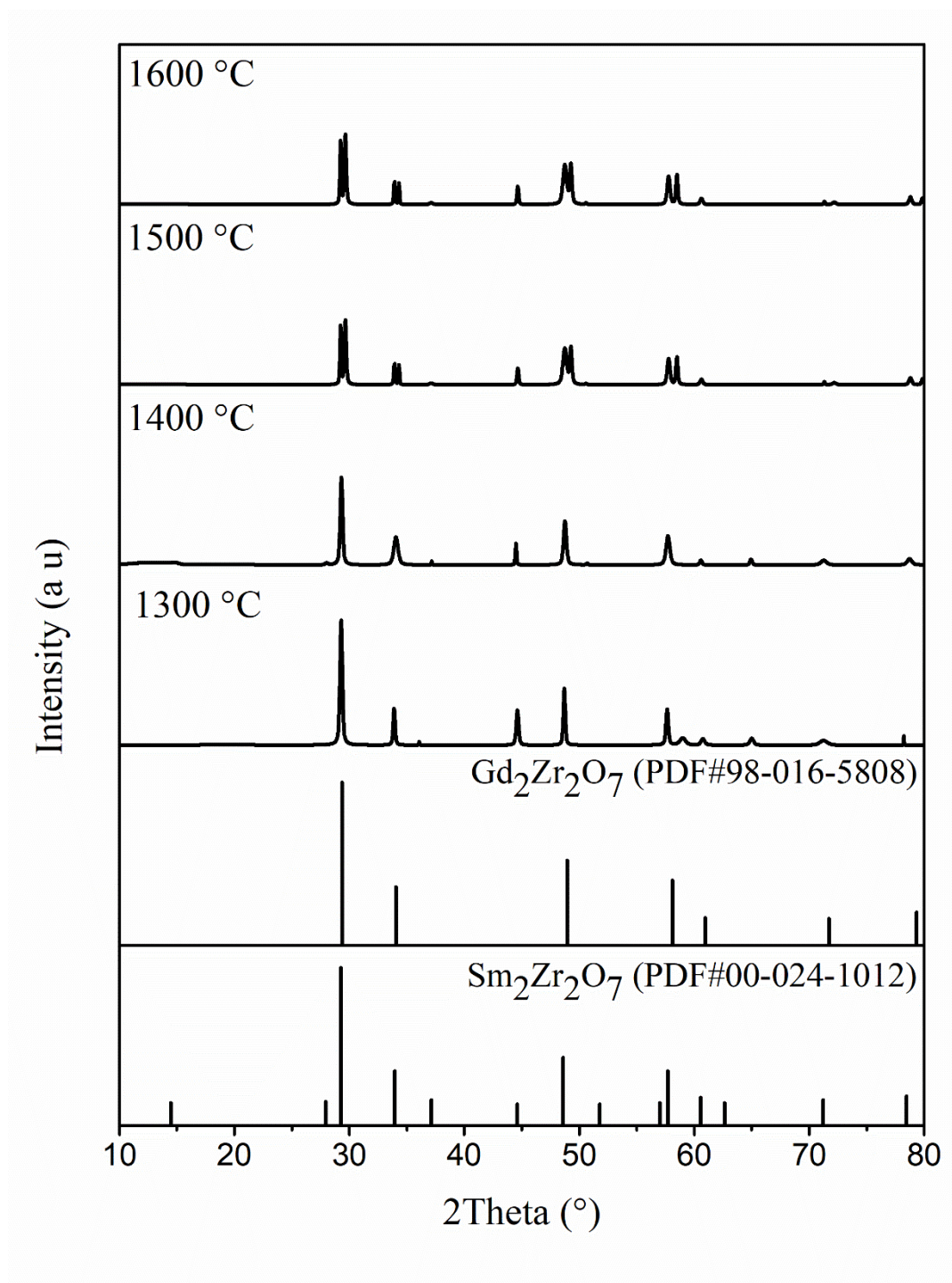
عند درجة الحرارة $1500^\circ C$ و $1600^\circ C$ تبدأ قمم جديدة بالظهور بمحاذاة قمم $Sm_2Zr_2O_7$ البيروكلورية، وقد حُدِّدت هذه القمم على أنها تعود إلى طور $Gd_2Zr_2O_7$ ذي بنية فلورايتية. يشير ذلك إلى أن الارتفاع إلى $1500^\circ C$ وما فوق يتيح طاقةً كافيةً لانطلاق تكوين $Gd_2Zr_2O_7$ جنبًا إلى جنب مع $Sm_2Zr_2O_7$ ، مما يؤدي إلى تبلور مرافقة للطورين. هذا التغير في الأطوار ناتج عن استقرار بنية فلورايت لـ $Gd_2Zr_2O_7$ عند درجات الحرارة المرتفعة، في حين يظل $Sm_2Zr_2O_7$ البيروكلوري ثابتًا. وعند $1600^\circ C$ ، يُلاحظ زيادة طفيفة في شدة قمم $Gd_2Zr_2O_7$ ، مما يدل على نمو حجم الحبوب البلورية لهذا الطور بزيادة درجة الحرارة.

بناءً على ذلك، يمكن الاستنتاج أن:

1. خلال النطاق الحراري $1300-1400^\circ C$ ، تنحصر الأطوار البلورية في $Sm_2Zr_2O_7$ البيروكلورية فقط، ويعزى ذلك إلى النسبة المناسبة لأنصاف أقطار الأيونات التي تفضّل استقرار هذا الطور.
2. عند درجة حرارة $1500^\circ C \leq$ ، يبدأ طور $Gd_2Zr_2O_7$ الفلورايت في التبلور إلى جانب $Sm_2Zr_2O_7$ ، نتيجة كفاية طاقة التليد لإعادة ترتيب الأيونات ضمن الشبكة البلورية، ما يترجم إلى ظهور قمم إضافية في أطياف XRD.



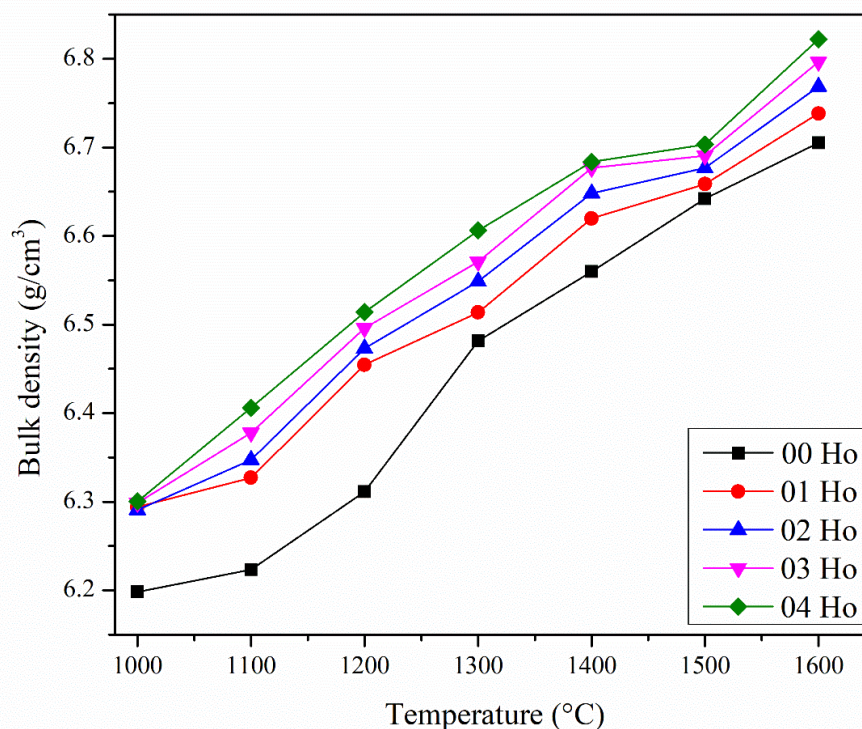
الشكل (6.III): منحنى إنعراج طيف الأشعة السينية للعينة HEC1 عند درجات الحرارة 1300°C و 1400°C و 1500°C و 1600°C



الشكل (7.III): منحني إنعراج طيف الأشعة السينية للعينة HEC5 عند درجات الحرارة 1300°C و 1400°C و 1500°C و 1600°C

5.III. دراسة تأثير إضافة Ho على الكتلة الحجمية الظاهرية

بههدف دراسة تأثير إضافة عنصر الهولميوم (Ho) على الكتلة الحجمية الظاهرية للعينات (الكتلة الحجمية مع احتساب الفراغات المفتوحة) قمنا بمعالجة العينات التي تم تحضيرها سابقا حراريا لمدة ساعتين بسرعة تسخين $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ عند درجات الحرارة 1000°C و 1200°C و 1300°C و 1400°C و 1500°C بعدها قمنا بقياس الكتلة الحجمية بطريقة أرخميدس حيث يمثل الشكل (8.III) الكتلة الحجمية الظاهرية بدلالة درجة حرارة التلييد حيث نلاحظ من 1000°C إلى 1600°C تزايد في منحنيات الكتلة الحجمية للعينات المستعملة بدلالة درجة حرارة التلييد . يتضح من نتائج القياس أنه كلما ارتفعت درجة حرارة التلييد، ارتفعت الكتلة الحجمية الظاهرية للعينات بشكلٍ تدريجي، مما يدلّ على تقلص المسامات المفتوحة وتحسن التلييد. علاوة على ذلك، لوحظ أن العينات التي أُضيفت إليها نسبة معينة من Ho حققت قيماً أعلى للكتلة الحجمية الظاهرية مقارنةً بالخالية من Ho عند نفس درجات الحرارة. يعزى ذلك إلى دور Ho كمحفّز لتسريع عملية التلييد، مما يؤدي إلى تقليل الفراغات الداخلية وتعزيز تكاثف الجسيمات البلورية عند درجات حرارة أقل نسبياً. وتؤكد هذه النتائج ما سبق ملاحظته في منحنى الشكل (5.III) ، حيث أظهرت إضافة Ho إزاحةً حراريةً نحو درجات حرارة أدنى لحدوث التحولات الطورية.



الشكل (8.III): الكتلة الحجمية الظاهرية للعينات عند مختلف درجات حرارة التلبيد

6.III. دراسة معامل التمدد الطولي للعينات المحضرة

لقياس معامل التمدد الطولي لكل من العينتين HEC1 و HEC5، قمنا بمعالجتهما حرارياً في فرن كهربائي عند درجة الحرارة 1400°C بسرعة 5°C/min، ثم تم اختبار التمدد باستخدام جهاز التمدد الطولي بسرعة تسخين 5°C/min لمدة 15 دقيقة. يوضح الشكل (9.III) منحنى التمدد الطولي النسبي المئوي للعينتين HEC1 ويمثل الشكل (10.III) منحنى التمدد الطولي النسبي المئوي للعينتين HEC5 بدلالة درجة الحرارة. تم حساب معامل التمدد الطولي في النطاق الحراري ما بين 100°C و 1400°C، وكانت النتائج كالتالي:

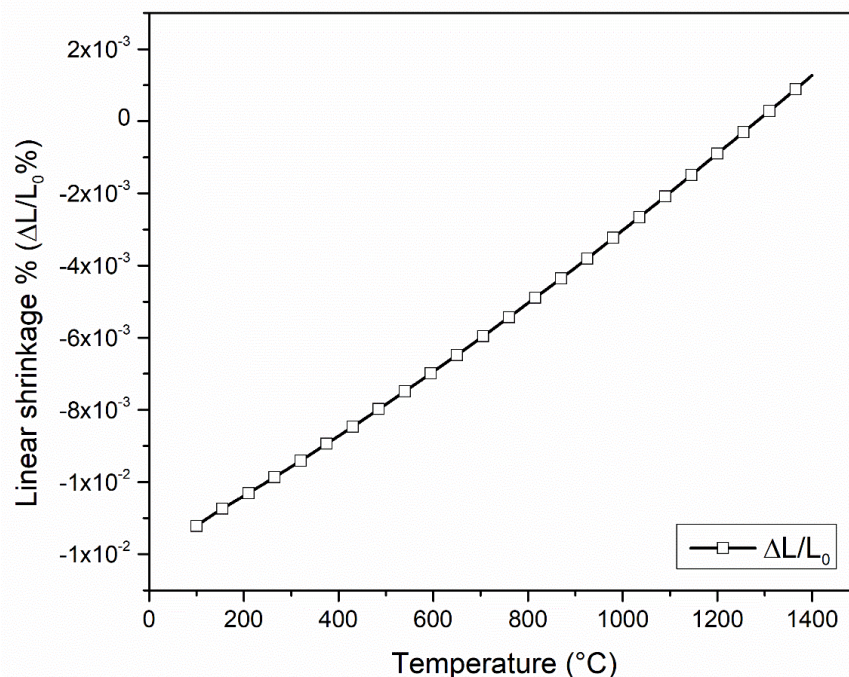
• **HEC1**: بلغ معامل التمدد الطولي حوالي $9.27069 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

• **HEC5**: بلغ معامل التمدد الطولي حوالي $10.4161 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

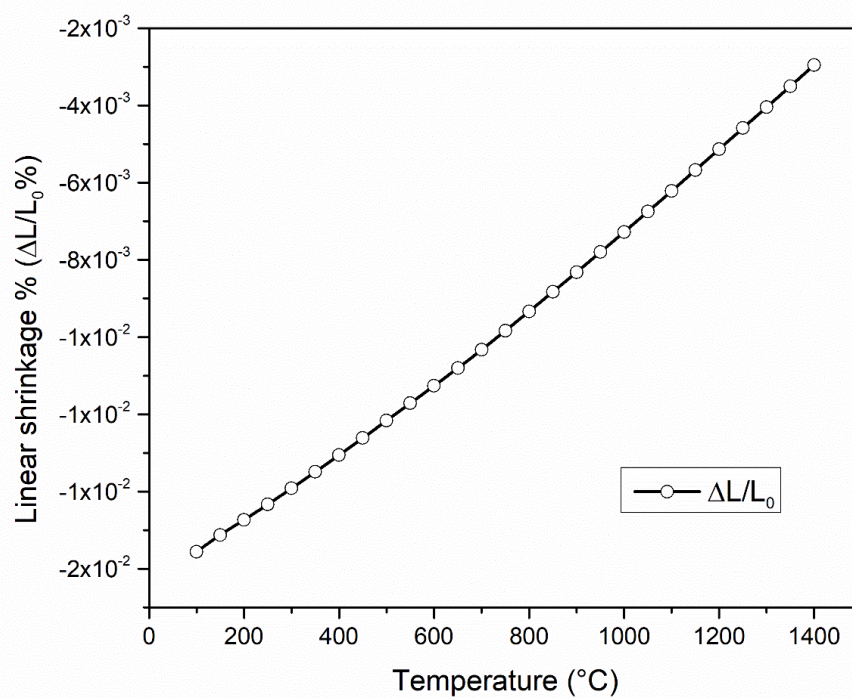
نلاحظ ارتفاع في معدل معامل التمدد الحراري بعد إضافة عنصر الهولميوم بالنسبة للعينتين HEC5 مقارنة بالعينتين HEC1 يمكن تفسير هذا الارتفاع في المعامل بالعوامل التالية:

هذا الارتفاع قد أحدث اضطراباً في البنية البلورية بسبب اختلاف نصف القطر الأيوني أو الكثافة بعد إدخال عنصر الهولميوم مما زاد من مرونة الشبكة تحت تأثير الحرارة.

إمكانية تكون أطوار ثانوية ذات معاملات تمدد أعلى بفعل التفاعل بين عنصر الهولميوم والعناصر الأخرى في العينة مما يرفع من المتوسط العام لمعامل التمدد. التأثير الإجهادي الناتج عن توزيع غير متجانس للعنصر Ho داخل البنية، مما يعزز سلوك التمدد في بعض المناطق على حساب الاستقرار البنيوي العام.



الشكل (9.III) : منحنى التمدد الطولي النسبي المئوي للعينة HEC1 .



الشكل (10.III) : منحنى التمدد الطولي النسبي المئوي للعينة HEC5

الخاتمة

من خلال الدراسة التجريبية المعمقة التي أجريناها في هذا البحث، استطعنا التوصل إلى نتائج مهمة حول الخصائص البنيوية والحرارية للمركبات عالية الإنتروبيا (HEC) المحضرة، والتي ساهمت في فهم سلوك هذه المواد المتقدمة تحت ظروف حرارية مختلفة. أظهرت تحاليل حيود الأشعة السينية (XRD) تطوراً واضحاً في البنية البلورية للعينات مع ارتفاع درجات الحرارة؛ حيث تشكل عند درجات الحرارة المنخفضة ($1300-1400^{\circ}\text{C}$) طور وحيد من $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ذو البنية البيروكلورية، بينما عند درجات الحرارة العالية ($\geq 1500^{\circ}\text{C}$) بدأ طور $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ذو البنية الفلورايتية في التبلور إلى جانب الطور البيروكلوري، مما يعكس حساسية هذه المواد لدرجة الحرارة وإمكانية التحكم في تركيبها البلوري من خلال المعالجة الحرارية. وأكد التحليل الحراري التفاضلي (DTA) والتحليل الحراري الكتلتي (TG) على وجود ستة تحولات حرارية مميزة في كل من العينتين HEC1 و HEC5، شملت تبخر ماء الرطوبة عند درجات الحرارة المنخفضة، والتحلل الحراري لمركبات الهيدروكسيدات والنترات في النطاقات الحرارية المتوسطة، والتحويلات الطورية الصلبة-الصلبة في أكسيد الزركونيوم عند درجات الحرارة العالية ($1091^{\circ}\text{C}-1134^{\circ}\text{C}$). وكشفت النتائج التجريبية عن الدور الإيجابي لإضافة عنصر الهولميوم في تحسين خصائص المواد المحضرة، إذ أدى إلى تقليل درجات حرارة التحويلات الطورية، وتحسين الكتلة الحجمية الظاهرية وتقليل المسامية، وتحسين الاستقرار الأبعادي بشكل ملحوظ، حيث انخفض معامل التمدد الطولي من $9.27 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}$ إلى $1.04 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}$ وتبرز أهمية هذه الدراسة في أنها قدمت فهماً معمقاً للعلاقة بين التركيب الكيميائي والخصائص الحرارية والبنيوية للمواد المتقدمة، وأثبتت إمكانية التحكم في خصائصها من خلال الإضافات الكيميائية والمعالجة الحرارية، كما وضعت أسساً لتطوير مواد جديدة ذات خصائص محسنة للتطبيقات التقنية المتقدمة. وتفتح هذه النتائج المجال لتطبيقات واعدة في المجالات الحرارية عالية الأداء والطلاءات الحاجزة الحرارية وتطبيقات الطاقة النووية. ويوصى مستقبلاً بدراسة تأثير عناصر أخرى من الأتربة النادرة، وتطوير نماذج نظرية لتوقع سلوك هذه المواد، وإجراء اختبارات أداء طويلة المدى. وبذلك، نجحت هذه الدراسة في تحقيق أهدافها وأثبتت الدور المحوري للهولميوم في تحسين خصائص المواد عالية الإنتروبيا، مما يضع البحث في مقدمة الدراسات في هذا المجال، ويفتح آفاقاً واسعة للتطوير والتطبيق في المستقبل، كما يثري المعرفة العلمية ويتيح تطوير مواد جديدة تلبى متطلبات التطبيقات التقنية المتقدمة.

- [1] D. B. Miracle, O. N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta materialia* (2017) 448-511.
- [2] B. Cantor, I. T. Chang, P Knight, A. J. B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Materials Science and Engineering* (2004) 213-218.
- [3] J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, S. Y. Chang, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes, *Advanced engineering materials* 6(5) (2004) 299-303.
- [4] M. Anandkumar, E. Trofimov, Synthesis, properties, and applications of high-entropy oxide ceramics: Current progress and future perspectives, *Journal of Alloys and Compounds* (2023) 170690.
- [5] D. Miracle and O. Senkov, *Acta Materialia* 122, 448 (2017) 10.1016/j.actamat.2016. 08.081 (cit. on pp. 5–8, 10, 20).
- [6] B. Murty, J. Yeh, and S. Ranganathan, *High-Entropy Alloys*, 1st (Butterworth- Heinemann, London, 2014), ISBN: 9780128002513 (cit. on pp. 6–8, 10, 20, 48).
- [7] Zhang, Yong. "History of high-entropy materials." *High-Entropy Materials: A Brief Introduction*. Singapore: Springer Singapore, 2019. 1-33.
- [8] C. M. Rost, E. Sachet, T. Borman, A. Moballeghe, E. C. Dickey, D. Hou, J. P. Maria, Entropy-stabilized oxides, *Nature communications* (2015) 6(1) 8485.
- [9] K.-Y. Tsai, M.-H. Tsai, and J.-W. Yeh, *Acta Materialia* 61, 4887 (2013) 10.1016/j.actamat. 2013.04.058 (cit. on p. 10).
- [10] M.-H. Tsai and J.-W. Yeh, *Materials Research Letters* 2, 107 (2014) 10.1080/21663831. 2014.912690 (cit. on pp. 10, 11).
- [11] N. Qiu, H. Chen, Z. Yang, S. Sun, Y. Wang, Y. Cui, A high entropy oxide (Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}O) with superior lithium storage performance, *Journal of Alloys and Compounds* (2019) 767-774.
- [12] O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova, D. B. Miracle, C. F. Woodward, Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy, *Journal of alloys and compounds* 509(20) (2011) 6043-6048
- [13] S. J. C. S. Ranganathan, *Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails*. (No Title) (2003)
- 4] Y. H. Tu, A novel and environmentally friendly method for preserving and depilating sheepskin: comprehensive physical, biochemical and molecular analyses (2021)
- [15] Y. Shu, J. Baon, S. Yang, X. Duan, P. Zhang, Entropy-stabilized metal-CeOx solid solutions for catalytic combustion of volatile organic compounds, *AIChE Journal* 67(1) (2021) e17046.
- [16] L. Lin, K. Wang, A. Sarkar, C. Njel, G. Karkera, Q. Wang, B. Breitung, Highn-entropy sulfides as electrode materials for Li-ion batteries, *Advanced energy materials*, 12(8) (2022) 2103090.
- [17] A. Sarkar, Q. Wang, A. Schiele, M. R. Chellali, S. S. Bhattacharya, D. Wang, B. Breitung, High-entropy oxides: fundamental aspects and electrochemical properties, *Advanced materials* 31(26) (2019) 1806236.
- [18] S. Jiang, T. Hu, J. Gild, N. Zhou, J. Nie, M. Qin, J. Luo, A new class of high-entropy perovskite oxides, *Scripta Materialia* (2018) 116-120.
- [19] H. M. Princen, S. M. Post, J. Twisk, Regulation of bile acid biosynthesis, *Current Pharmaceutical Design* 3(1) (1997) 59-84.
- [20] C. B. Carter, M. G. Norton, *Ceramic materials: science and engineering* (Vol. 716). Springer (2007)
- [21] A. Sarkar, *High Entropy Oxides: Structure and Properties* (2020).

- [22] A. Corpuz, R. Richards, Chemistry of rocksalt-structured (111) metal oxides, In *Nanoscale Materials in Chemistry: Environmental Applications* (pp. 51-76). American Chemical Society (2010).
- [23] P. L. S. G. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon, Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries, *Nature* 407(6803) (2000) 496-499.
- [24] P. Ghigna, L. Airoidi, M. Fracchia, D. Callegari, U. Anselmi-Tamburini, P. D'angelo, E. Quartarone, Lithiation mechanism in high-entropy oxides as anode materials for Li-ion batteries: An operando XAS study, *ACS applied materials & interfaces* 12(45) (2020) 50344-50354.
- [25] N. Osenciat, D. Bérardan, D. Dragoë, B. Léridon, S. Holé, A. K. Meena, N. Dragoë, Charge compensation mechanisms in Li-substituted high-entropy oxides and influence on Li superionic conductivity, *Journal of the American Ceramic Society* 102(10) (2019) 6156-6162.
- [26] Q. Wang, A. Sarkar, D. Wang, L. Velasco, R. Azmi, S. S. Bhattacharya, B. Breitung, Multi-anionic and-cationic compounds: new high entropy materials for advanced Li-ion batteries, *Energy & Environmental Science* 12(8) (2019) 2433-2442.
- [27] Y. Zheng, Y. Yi, M. Fan, H. Liu, X. Li, R. Zhang, Z. A. Qiao, A high-entropy metal oxide as chemical anchor of polysulfide for lithium-sulfur batteries, *Energy Storage Materials* (2019) 678-683.
- [28] A. Kumar, G. Sharma, A. Aftab, M. I. Ahmad, Flash assisted synthesis and densification of five component high entropy oxide (Mg, Co, Cu, Ni, Zn) O at 350° C in 3 min, *Journal of the European Ceramic Society* 40(8) (2020) 3358-3362.
- [29] D. Liu, X. Peng, J. Liu, L. Chen, Y. Yang, L. An, Ultrafast synthesis of entropy-stabilized oxide at room temperature, *Journal of the European Ceramic Society* 40(6) (2020) 2504-2508.
- [30] A. Mao, H. Z. Xiang, Z. G. Zhang, K. Kuramoto, H. Yu, S. Ran, Solution combustion synthesis and magnetic property of rock-salt (Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}) O high-entropy oxide nanocrystalline powder, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2019) 245-252.
- [31] P. B Meisenheimer, L. D. Williams, S. H. Sung, J. Gim, P. Shafer, G. N. Kotsonis, J. T. Heron, Magnetic frustration control through tunable stereochemically driven disorder in entropy-stabilized oxides, *Physical Review Materials* 3(10) (2019) 104420.
- [32] B. Song, W. Dong, L. Guan, Y. Lou, Y. Zhu, J. Zhang, R. Zhang, Microstructure and mechanical properties of microwave sintered (MgCoNiCuZn) O high-entropy ceramics, *Ceramics International* 50(13) (2024) 22232-22242.
- [33] M. Biesuz, L. Spiridigliozzi, G. Dell'Agli, M. Bortolotti, V. M. Sglavo, Synthesis and sintering of (Mg, Co, Ni, Cu, Zn) O entropy-stabilized oxides obtained by wet chemical methods, *Journal of materials science* 53(11) (2018) 8074-8085.
- [34] W. Hong, F. Chen, Q. Shen, Y. H. Han, W. G. Fahrenholtz, L. Zhang, Microstructural evolution and mechanical properties of (Mg, Co, Ni, Cu, Zn) O high-entropy ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 102(4) (2019) 2228-2237.
- [35] D. Bérardan, S. Franger, D. Dragoë, A. K. Meena, N. Dragoë, Colossal dielectric constant in high entropy oxides, *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters* 10(4) (2016) 328-333.
- [36] D. Bérardan, S. Franger, A. Meena, N. Dragoë, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 4 (2016) 9536–9541.
- [37] N. J. Usharani, A. Bhandarkar, S. Subramanian, S. S. Bhattacharya, Antiferromagnetism in a nanocrystalline high entropy oxide (Co, Cu, Mg, Ni, Zn) O: Magnetic constituents and surface anisotropy leading to lattice distortion, *Acta Materialia* (2020) 526-536.
- [38] B. Yoon, V. Avila, R. Raj, L. M. Jesus, Reactive flash sintering of the entropy-stabilized oxide Mg_{0.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}O, *Scripta Materialia* (2020) 48-52.

- [39] H. Z. Xiang, H. X. Xie, A. Mao, Y. G. Jia, T. Z. Si, Facile preparation of single phase high-entropy oxide nanocrystalline powders by solution combustion synthesis, *International Journal of Materials Research* 111(3) (2020) 246-249.
- [40] G. N. Kotsonis, C. M. Rost, D. T. Harris, J. P. Maria, Epitaxial entropy-stabilized oxides: growth of chemically diverse phases via kinetic bombardment, *MRS Communications* 8(3) (2018) 1371-1377.
- [41] A. D. Liyanage, S. D. Perera, K. Tan, Y. Chabal, K. J. Balkus Jr, Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of Y-doped CeO₂ nanorods, *Acs Catalysis* 4(2) (2014) 577-584.
- [42] J. P. Goff, W. Hayes, S. Hull, M. T. Hutchings, K. N. Clausen, Defect structure of yttria-stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures, *Physical Review B* 59(22) (1999) 14202.
- [43] C. Oses, C. Toher, S. Curtarolo, High-entropy ceramics, *Nature Reviews Materials* 5(4) (2020) 295-309.
- [44] J. Wu, X. Wei, N. P. Padture, P. G. Klemens, M. Gell, E. García, M. I. Osendi, Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal-barrier-coating applications, *Journal of the American Ceramic Society* 85(12) (2002) 3031-3035.
- [45] R. Djenadic, A. Sarkar, O. Clemens, C. Loho, M. Botros, V. S. Chakravadhanula, H. Hahn, Multicomponent equiatomic rare earth oxides, *Materials Research Letters* 5(2) (2017) 102-109.
- [46] R. Djenadic, A. Sarkar, O. Clemens, C. Loho, M. Botros, V. S. Chakravadhanula, H. Hahn, Multicomponent equiatomic rare earth oxides, *Materials Research Letters* 5(2) (2017) 102-109
- [47] A. R. Krause, B. S. Senturk, H. F. Garces, G. Dwivedi, A. L. Ortiz, S. Sampath, N. P. Padture, 2ZrO₂·Y₂O₃ thermal barrier coatings resistant to degradation by molten CMAS: part I, optical basicity considerations and processing, *Journal of the American Ceramic Society* 97(12) (2014) 3943-3949.
- [48] R. J. Tilley, *Perovskites: structure-property relationships* (John Wiley & Sons, Inc., 2016), isbn: 9781118935668 (cit. on p. 75).
- [49] V. M. Goldschmidt, Die gesetze der krystallochemie, *Naturwissenschaften* 14(21) (1926) 477-485.
- [50] N. J. M. S. Ramadass, ABO₃-type oxides—Their structure and properties—A bird's eye view, *Materials Science and Engineering* 36(2) (1978) 231-239
- [51] A. Molinari, P. M. Leufke, C. Reitz, S. Dasgupta, R. Witte, R. Kruk, H. Hahn, Hybrid supercapacitors for reversible control of magnetism, *Nature communications* 8(1) (2017) 15339.
- [52] J. R. Mawdsley, T. R. Krause, Rare earth-first-row transition metal perovskites as catalysts for the autothermal reforming of hydrocarbon fuels to generate hydrogen, *Applied Catalysis A: General* 334(1-2) (2008) 311-320.
- [53] J. Goodenough, ed., *Localized to itinerant electronic transition in perovskite oxides* (Springer, Berlin, 2001), isbn: 3540675221 (cit. on p. 76).
- [54] E. Koep, C. Jin, M. Haluska, R. Das, R. Narayan, K. Sandhage, M. Liu, Microstructure and electrochemical properties of cathode materials for SOFCs prepared via pulsed laser deposition, *Journal of Power Sources* 161(1) (2006) 250-255.
- [55] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, G. S. Rao, Oxide pyrochlores—a review, *Progress in Solid State Chemistry* 15(2) (1983) 55-143.
- [56] Z. Teng, L. Zhu, Y. Tan, S. Zeng, Y. Xia, Y. Wang, H. Zhang, Synthesis and structures of high-entropy pyrochlore oxides, *Journal of the European Ceramic Society* 40(4) (2020) 1639-1643.
- [57] A. J. Wright, Q. Wang, C. Hu, Y. T. Yeh, R. Chen, J. Luo, Single-phase duodenary high-entropy fluorite/pyrochlore oxides with an order-disorder transition, *Acta Materialia* (2021) 116858.
- [58] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Foundations of Crystallography* 32(5) (1976) 751-767.

- [59] Z. Wang, G. Zhou, X. Qin, F. Zhang, J. Ai, P. Liu, S. Wang, Fabrication and phase transition of $\text{La}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ transparent ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 34(15) (2014) 3951-3958.
- [60] C. M. Rost, E. Sacht, T. Borman, A. Moballeggh, E. C. Dickey, D. Hou, J. P. Maria, Entropy-stabilized oxides, *Nature communications* 6(1) (2015) 8485.
- [61] A. J. Wright, Q. Wang, C. Huang, A. Nieto, R. Chen, J. Luo, From high-entropy ceramics to compositionally-complex ceramics: A case study of fluorite oxides, *Journal of the European Ceramic Society* 40(5) (2020) 2120-2129.
- [62] B. Matović, J. Maletaškić, V. Maksimović, S. P. Dimitrijević, B. Todorović, M. Pejić, I. Cvijović-Alagić, Multicomponent solid solution with pyrochlore structure, *boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio* 62(6) (2023) 515-526.
- [63] S. Wang, W. Li, S. Wang, Z. Chen, Synthesis of nanostructured $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by a non-alkoxide sol-gel method: From gel to crystalline powders, *Journal of the European Ceramic Society* 35(1) (2015) 105-112.
- [64] A. F. Fuentes, K. Boulahya, M. Maczka, J. Hanuza, U. Amador, Synthesis of disordered pyrochlores, $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (A= Y, Gd and Dy), by mechanical milling of constituent oxides, *Solid state sciences* 7(4) (2005) 343-353.
- [65] D. R. Clarke, C. G. Levi, Materials design for the next generation thermal barrier coatings, *Annual review of materials research* 33(1) (2003) 383-417.
- [66] X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stover, J. L. Smialek, Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings, *Journal of the American Ceramic Society* 83(8) (2000).
- [67] J. A. Díaz-Guillén, M. R. Díaz-Guillén, K. P. Padmasree, A. F. Fuentes, J. Santamaría, C. León, High ionic conductivity in the pyrochlore-type $\text{Gd}_{2-y}\text{La}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$ solid solution ($0 \leq y \leq 1$), *Solid State Ionics* 179(38) (2008) 2160-2164.
- [68] K. Ren, Q. Wang, G. Shao, X. Zhao, Y. Wang, Multicomponent high-entropy zirconates with comprehensive properties for advanced thermal barrier coating, *Scripta Materialia*, (2020) 382-386.
- [69] V. D. Risovany, A. V. Zakharov, E. M. Muraleva, V. M. Kosenkov, R. N. Latypov, Dysprosium hafnate as absorbing material for control rods, *Journal of nuclear materials* 355(1-3) (2006) 163-170.
- [70] A. F. Fuentes, S. M. Montemayor, M. Maczka, M. Lang, R. C. Ewing, U. Amador, A critical review of existing criteria for the prediction of pyrochlore formation and stability, *Inorganic chemistry* 57(19) (2018) 12093-12105.
- [71] Y. Chen, J. Qi, M. Zhang, Z. Luo, Y. H. Lin, Pyrochlore-based high-entropy ceramics for capacitive energy storage, *Journal of Advanced Ceramics* 11(7) (2022) 1179-1185.
- [72] F. Vayer, C. Decorse, D. Bérardan, N. Dragoe, entropy-stabilized oxide with pyrochlore structure: $\text{Dy}_2(\text{Ti}_0.2\text{Zr}_0.2\text{Hf}_0.2\text{Ge}_0.2\text{Sn}_0.2)\text{O}_7$, *Journal of Alloys and Compounds* (2021) 160773.
- [73] Y. Wang, J. Zhang, T. Wu, G. Huang, Full-scale insight into high-entropy ceramics from basic concepts, synthesis technologies, structural characteristics, and properties to application prospects, *Journal of Materials Research and Technology* (2024) 398-430.
- [74] W. Lu, L. Chen, W. Zhang, W. Su, Y. Wang, Y. Fu, Y. Zhou, Single-phase formation and mechanical properties of $(\text{TiZrNbTaMo})_C$ high-entropy ceramics: First-principles prediction and experimental study, *Journal of the European Ceramic Society* 42(5) (2022) 2021-2027.
- [75] Y. Wang, T. Csanádi, H. Zhang, J. Dusza, M. J. Reece, Synthesis, microstructure, and mechanical properties of novel high entropy carbonitrides. *Acta Materialia* (2022) 117887.
- [76] X. Wang, M. Cheng, G. Xiao, C. Wang, R. Qiao, F. Zhang, Z. Wang, Preparation and corrosion resistance of high-entropy disilicate ($\text{Y}_0.25\text{Yb}_0.25\text{Er}_0.25\text{Sc}_0.25$) $\text{2Si}_2\text{O}_7$ ceramics. *Corrosion Science* (2021) 109786.

- [77] T. Z. Ward, R. P. Wilkerson, B. L. Musicó, A. Foley, M. Brahlek, W. J. Weber, A. R. Mazza, High entropy ceramics for applications in extreme environments, *Journal of Physics: Materials* 7(2) (2024) 021001.
- [78] R. Z. Zhang, M. J. Reece, Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties, *Journal of Materials Chemistry A* 7(39) (2019) 22148-22162.
- [79] D. Liu, B. Shi, L. Geng, Y. Wang, B. Xu, Y. Chen, High-entropy rare-earth zirconate ceramics with low thermal conductivity for advanced thermal-barrier coatings, *Journal of Advanced Ceramics* 11(6) (2022) 961-973.
- [80] Y. V. Mikhaylik, J. R. Akridge, Polysulfide shuttle study in the Li/S battery system. *Journal of the electrochemical society* 151(11) (2004) A1969.
- [81] F. Li, L. Zhou, J. X. Liu, Y. Liang, G. J. Zhang, High-entropy pyrochlores with low thermal conductivity for thermal barrier coating materials. *Journal of Advanced Ceramics* (2019) 576-582.
- [82] B. Liu, Y. Liu, C. Zhu, H. Xiang, H. Chen, L. Sun, Y. Zhou, Advances on strategies for searching for next generation thermal barrier coating materials. *Journal of Materials Science & Technology* 35(5) (2019) 833-851.
- [83] X. Wang, H. Xiang, X. Sun, J. Liu, F. Hou, Y. Zhou, Thermal properties of a prospective thermal barrier material: Yb₃Al₅O₁₂, *Journal of materials research* 29(22) (2014) 2673-2681.
- [84] S. Ye, J. Zhu, H. Wang, M. Li, Z. Huang, J. He, Phase evolution and thermal stability of novel high-entropy (Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}V_{0.2}W_{0.2})Si₂ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 42(13) (2022) 5314-5322.
- [85] H. Xie, J. Li, S. Yang, L. Wu, P. Li, X. Qi, Microstructures and dielectric properties of novel (La_{0.2}Pr_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2})₂Ce₂O₇ high entropy ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2021) 27860-27870.
- [86] M. Kubisztal, Hopping conductivity and low-temperature magnetoresistance of high-entropy (Mn, Fe, Ni, Co, Zn)₃O₄ polycrystalline ceramics, *Ceramics International* 49(11) (2023) 19442-19450.
- [87] X. J. Chen, K. A. Khor, S. H. Chan, L. G. Yu, Influence of microstructure on the ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia electrolyte, *Materials Science and Engineering: A* 335(1-2) (2002) 246-252.
- [88] S. J. Skinner, J. A. Kilner, Oxygen ion conductors. *Materials Today*, 6(3) (2003) 30-37.
- [89] W. Liu, X. Li, D. Xiong, Y. Hao, J. Li, H. Kou, X. Sun, Significantly improving cycling performance of cathodes in lithium-ion batteries: the effect of Al₂O₃ and LiAlO₂ coatings on LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂, *Nano Energ* (2018) 111-120.
- [90] A. Sarkar, L. Velasco, D. I. Wang, Q. Wang, G. Talasila, L. de Biasi, B. Breitung, High entropy oxides for reversible energy storage, *Nature communications* 9(1) (2018) 3400.
- [91] S. Zhou, Y. Pu, Q. Zhang, R. Shi, X. Guo, W. Wang, T. Ouyang, Microstructure and dielectric properties of high entropy Ba (Zr_{0.2}Ti_{0.2}Sn_{0.2}Hf_{0.2}Me_{0.2})O₃ perovskite oxides, *Ceramics International* 46(6) (2020) 7430-7437.
- [92] L. Chen, S. Deng, H. Liu, J. Wu, H. Qi, J. Chen, Giant energy-storage density with ultrahigh efficiency in lead-free relaxors via high-entropy design, *Nature Communications* 13(1) (2022) 3089.
- [93] H. S. P. Wong, S. Salahuddin, Memory leads the way to better computing, *Nature nanotechnology* 10(3) (2015) 191-194.
- [94] Q. L. He, T. L. Hughes, N. P. Armitage, Y. Tokura, K. L. Wang, Topological spintronics and magnetoelectronics, *Nature materials* 21(1) (2022) 15-23.
- [95] G. Molnár, S. Rat, L. Salmon, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, Spin crossover nanomaterials: from fundamental concepts to devices, *Advanced Material* 30(5) (2018) 1703862.
- [96] S. Mallesh, J. S. Noh, Y. W. Nam, Structure and magnetic properties of (Mg_{1/6}Zn_{1/6}Mn_{1/6}Co_{1/6}Ni_{1/6}Fe_{1/6})₃O₄ nanocrystalline high-entropy oxide synthesized using a sol-gel auto combustion approach, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2022) 170108.

- [97] N. Shankhwar, A. Srinivasan, Evaluation of sol–gel based magnetic 45S5 bioglass and bioglass–ceramics containing iron oxide. *Materials Science and Engineering: C* (2016) 190-196.
- [98] R. K. Singh, G. P. Kothiyal, A. Srinivasan, Electron spin resonance and magnetic studies on CaO–SiO₂–P₂O₅–Na₂O–Fe₂O₃ glasses, *Journal of non-crystalline solids* 354(27) (2008) 3166-3170.
- [99] T. K. Chen, M. S. Wong, Structure and properties of reactively-sputtered Al_xCoCrCuFeNi oxide films, *Thin Solid Films* 516(2-4) (2007)141-146.
- [100] J. de Wild, J. K. Rath, A. Meijerink, W. G. J. H. M. Van Sark, R. E. I. Schropp, Enhanced near-infrared response of a-Si: H solar cells with β-NaYF₄: Yb³⁺ (18%), Er³⁺ (2%) upconversion phosphors, *Solar energy materials and solar cells* 94(12) (2010) 2395-2398.
- [101] X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu, Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters, *Chemical Society Reviews* 42(1) (2013)173-201.
- [102] D. Bérardan, S. Franger, D. Dragoë, A. K. Meena, N. Dragoë, Colossal dielectric constant in high entropy oxides, *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters* 10(4) (2016) 328-333.
- [103] J. Gild, M. Samiee, J. L. Braun, T. Harrington, H. Vega, P. E. Hopkins, J. Luo, High-entropy fluorite oxides, *Journal of the European Ceramic Society* 38(10) (2018) 3578-3584.
- [104] A. Cestari, L. R. Avila, E. C. O. Nassor, P. F. S. Pereira, P. S. Calefi, K. J. Ciuffi, E. J. Nassar, Characterization of glass ionomer dental cements prepared by a non-hydrolytic sol-gel route, *Materials Research* 12(2) (2009) 139-143.
- [105] F. T. Li, J. Ran, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, Solution combustion synthesis of metal oxide nanomaterials for energy storage and conversion, *Nanoscale* 7(42) (2015) 17590-17610.
- [106] T. Parida, A. Karati, K. Guruvadyathri, B. S. Murty, G. Markandeyulu, Novel rare-earth and transition metal-based entropy stabilized oxides with spinel structure, *Scripta Materialia* (2020) 513-517.
- [107] D. Wang, Z. Liu, S. Du, Y. Zhang, H. Li, Z. Xiao, W. Chen, R. Chen, Y. Wang, Y. Zou, *J. Mater. Chem. A Mater, Energy Sustain* 7 (2019) 24211–24216.
- [108] G.B. Nair, V.B. Pawade, S.J. Dhoble, in: B.A. Bhanvase, V.B. Pawade, S.J. Dhoble, S.H. Sonawane, M. Ashokkumar (Eds.), *Nanomaterials for Green Energy*, Elsevier Inc (2018) 411–431.
- [109] M. Biesuz, L. Spiridigliozzi, G. Dell’Agli, M. Bortolotti, V. M. Sglavo, Synthesis and sintering of (Mg, Co, Ni, Cu, Zn) O entropy-stabilized oxides obtained by wet chemical methods, *Journal of materials science* 53(11) (2018) 8074-8085.
- [110] K. Foger, M. Hoang, T. W. Turney, Formation and thermal decomposition of rare-earth carbonates, *Journal of materials science* (1992) 77-82.
- [111] R. Alvero, I. Carrizosa, J. A. Odriozola, J. M. Trillo, Hydration of Sm₂O₃ under mild conditions, *Journal of the Less Common Metals* 109(2) (1985) 197-207.
- [112] Y. T. Matulevich, M. S. Lee, J. H. Kim, J. S. Choi, S. K. Kim, S. S. Suh, M. Kirm, Ion-induced electron emission from different crystalline phases of ZrO₂, *Applied physics letters* 88(21) (2006).
- [113] L. Kong, I. Karatchevtseva, D. J. Gregg, M. G. Blackford, R. Holmes, G. Triani, Gd₂Zr₂O₇ and Nd₂Zr₂O₇ pyrochlore prepared by aqueous chemical synthesis, *Journal of the European Ceramic Society* 33(15-16) (2013) 3273-3285.

المخلص

تم تحضير ودراسة سيراميك عالي الأنتروبي من نوع $A_2B_2O_7$ انطلاقاً من أكاسيد لانتانيدية متعددة وأكسيد الزركونيوم باستخدام طريقة تفاعل الحالة الصلبة. شملت الدراسة تحضير خمس عينات بتراكيز مختلفة لعنصر الهولميوم (Ho) ، بهدف دراسة تأثيره على البنية البلورية والسلوك الحراري للنظام. تم تتبع التحولات الطورية بدقة من خلال التحليل الحراري الكتلي والتحليل الحراري التفاضلي ضمن مجال حراري يمتد من درجة حرارة الغرفة إلى $1500^{\circ}C$ ، كما تم دعم هذه النتائج باستخدام حيود الأشعة السينية عند درجات حرارة مختلفة من $950^{\circ}C$ إلى $1350^{\circ}C$. تم أيضاً قياس الكثافة والتمدد الحراري للعينات، إضافة إلى تحليل تأثير إضافة عنصر الهولميوم (Ho) على درجة حرارة التحولات البنيوية. مما مكن من فهم آليات إعادة ترتيب البنية البلورية وتحسين استقرارها في درجات الحرارة العالية.

Abstract

In this work, a high-entropy ceramic of the $A_2B_2O_7$ type was synthesized and investigated using a solid-state reaction method, starting from a mixture of lanthanide oxides and zirconium oxide. Five samples were prepared with varying concentrations of holmium (Ho) to evaluate its effect on the crystal structure and thermal behavior of the system. Phase transformations were closely monitored through thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) over a temperature range from room temperature up to $1500^{\circ}C$. These results were further supported by high-temperature X-ray diffraction (HT-XRD) measurements conducted between $950^{\circ}C$ and $1350^{\circ}C$. Density and thermal expansion coefficients of the samples were also measured to assess the influence of Ho addition on the structural stability at elevated temperatures. The findings reveal that holmium incorporation significantly affects the structural phase transition temperatures, enabling a better understanding of the mechanisms of crystal structure rearrangement and enhancing thermal stability, thus highlighting the potential of these materials for high-temperature applications.