

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الفيزياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع و طاقة

من إعداد: غرغوط عبد الله

تامة أيوب

الموضوع

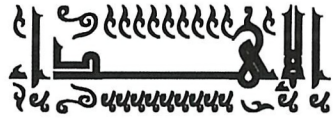
دراسة بنيوية لخليط نانومتري $Ni_{70}P_{30}$

نوقشت يوم: 2017/06/08

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -	أستاذ محاضرة قسم ب	دلمي سامية
مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -	أستاذ محاضرة قسم ب	مفتاح نسيمه
مناقشا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -	أستاذ مساعد قسم أ	مفتاح محمد الصالح
مؤطرا	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -	أستاذ مساعد قسم أ	ريحية غاني

الموسم الجامعي: 2017/2016



أهدي هذا العمل المتواضع....

إلى الوالدين الكريمين

إلى الإخوة والأخوات.....

إلى الأقارب والأصدقاء.....

تامه * غرغوط

الشكر و التقدير

نحمد الله الكريم واسع العطاء الذي يسر لنا امورنا وبارك لنا في أوقاتنا, و الحمد لله الذي أعاننا على إكمال هذا العمل و إتمامه على أحسن وجه فما كان لشيء أن يجري في ملكه إلا بمشيئته جل شأنه و عظم قدره, و الصلاة و السلام على الحبيب المصطفى.

أتقدم بأسمى عبارات الشكر و التقدير و الإمتنان إلى الاستاذ المحترم ربيعة غاني على كل مجهوداته و نصائحه و توجيهاته خلال إشرافه على إعداد هذه المذكرة فكان نعم المرشد و الموجه.

كما أشكر أعضاء اللجنة المناقشة على قبولها لمناقشة هذا العمل بداية برئاسة اللجنة دلي سامية و كذلك الأستاذين مفتاح نسيمة و مفتاح محمد الصالح.

كما لا يفوتني أن أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من قدم لي يد العون و المساعدة من الزملاء و الأساتذة و أخص بالذكر الأستاذ ميموني مراد و محبوب محمد الصادق و غوقالي مبروك.

فهرس المحتويات

VI	قائمة الاشكال
VIII	قائمة الجداول
IX	قائمة الرموز
2	مقدمة عامة

الفصل الأول: مفاهيم عامة حول المواد النانومترية

6	1-I- مقدمة.....
6	2- I تاريخ تكنولوجيا النانو وتطورها.....
7	3-I تعريف تكنولوجيا النانو.....
8	4- I علم النانو وتكنولوجيا النانو.....
8	5- I المواد النانومترية.....
9	6-I تصنيف المواد النانوية.....
9	1-6-I المواد النانوية أحادية الأبعاد.....
9	2-6-I المواد النانوية ثنائية الأبعاد.....
9	3-6-I المواد النانوية ثلاثية الأبعاد.....
10	7-I تصنيع المواد النانوية.....
11	1-7-I الطريقة الأولى من الأعلى للأسفل.....
11	2-7-I الطريقة الثانية من الأسفل للأعلى.....
12	8-I أشكال المواد النانومترية.....
12	1-8-I النقاط الكمية.....
13	2-8-I الفلورين.....
13	3-8-I الكرات النانوية.....
14	4-8-I الجسيمات النانوية.....
15	5-8-I الأنابيب النانوية.....
16	6-8-I الألياف النانوية.....
17	7-8-I الأسلاك النانوية.....
17	8-8-I المركبات النانوية.....
18	9-I خواص المواد النانومترية.....
19	1-9-I الخواص الفيزيائية.....
19	2-9-I الخواص البصرية.....
19	3-9-I الخواص المغناطسية.....
19	4-9-I الخواص الميكانيكية.....
20	5-9-I الخواص الكهربائية.....
20	10- I مخطط الثنائية Ni-P.....
22	الخاتمة.....
23	المراجع.....

الفصل الثاني: الطرق التجريبية المستعملة لإنتاج المواد النانومترية

26	1-II-1 مقدمة
26	2-II-2 الإجراءات التجريبية
26	II-3-3 الطحن عالي الطاقة
27	II-3-1-1 مبدأ الطحن عالي الطاقة
28	II-3-2-2 أنواع الطاحونات المستخدمة
28	II-3-2-1-1 طاحونة الإستنزاف
29	II-3-2-2-2 طاحونة إهتزازية
30	II-3-2-3-3 الطاحونة الكوكبية
30	II-3-3-3 جو الطحن
31	II-3-4-4 درجة حرارة الطحن
31	II-3-5-5 شدة الطحن
31	II-3-6-6 وقت الطحن
31	II-4-4 الأشعة السينية
31	II-4-1-1 تاريخ اكتشاف الأشعة السينية
32	II-4-2-2 ماهية الأشعة السينية
33	II-4-3-3 مصدر إنتاج الأشعة السينية
33	II-4-3-1-1 إنبوب الأشعة السينية
34	II-4-3-2-2 مبدأ عمل إنبوب الأشعة السينية
35	II-4-4-4 الخصائص الرئيسية للأشعة السينية
35	II-4-5-5 أطياف الأشعة السينية
36	II-4-5-1-1 الطيف المستمر
37	II-4-5-2-2 الطيف المميز
38	II-4-6-6 إنعراج الأشعة السينية
39	II-4-6-1-1 مفهوم الإنعراج
39	II-4-6-2-2 المستويات الشبكية
39	II-4-6-3-3 قانون براغ
40	II-4-7-7 الطرق التجريبية لإنعراج الأشعة السينية
41	II-4-7-1-1 الإنعراج من المساحيق
41	II-4-7-1-1-1 طريقة ديبي-شيرر
42	II-4-7-1-2-2 جهاز الإنعراج الآلي
43	II-4-7-2-2 الإنعراج من البلورة الأحادية
43	II-4-7-2-1-1 طريقة فون لاوي
44	II-4-7-2-2-2 طريقة البلورة الدوارة
45	II-4-7-2-3-2 طريقة الافلام المتحركة

45 طريقة ريدفالد	II-5
46 وصف طريقة ريدفالد	II-5-1
46 أصل هيئة الإنعراج	II-5-1-1
46 مصدر $g(x)$	II-5-1-1-1
46 مصدر $f(x)$	II-5-1-1-2
47 الخاتمة	
48 المراجع	

الفصل الثالث: الجزء التطبيقي

53 المقدمة	III-1
53 التحليل بواسطة إنعراج الأشعة السينية لخليط $Ni_{70}P_{30}$	III-2
53 أنماط حيود الأشعة السينية	III-2-1
59 الخصائص البنيوية والمجهريية للأطوار الناتجة من المركب $Ni_{70}P_{30}$	III-2-2
59 ثابت الشبكة a لـ Ni	III-2-2-1
60 ثوابت الشبكة a و c للطورين Ni_2P و $Ni_{12}P_5$	III-2-2-2
62 حجم الحبيبات للأطوار Ni_2P و Ni و $Ni_{12}P_5$	III-2-2-3
63 النسبة المئوية لحجم الأطوار	III-2-2-4
64 الخاتمة	
65 المراجع	
67 الخاتمة العامة	

قائمة الأشكال

- الشكل (1-I): يوضح مقدار النانومتر من خلال 13 ذرة هيدروجين قطرها يساوي 0.075 نانومتر. 8
- الشكل (2-I): رسم تخطيطي بين الأشكال المختلفة التي تصنع المواد النانومترية على هيئتها..... 10
- الشكل (3-I): رسم تخطيطي مبسط يلخص الآليتين من الأسفل للأعلى ومن الأعلى للأسفل..... 12
- الشكل (4-I): صورة توضح نقاط كمية ثلاثية الأبعاد من الكريستال..... 12
- الشكل (5-I): (a) فولورين C_{60} في الصورة الجزيئية و (b) فولورين C_{60} في الصورة البلورية. 13
- الشكل (6-I): صورة توضح كرات الكربون النانوية..... 14
- الشكل (7-I): صورة توضح الجسيمات النانوية..... 15
- الشكل (8-I): صورة توضح الأنابيب النانوية..... 16
- الشكل (9-I): صورة توضح الألياف النانوية..... 16
- الشكل (10-I): صورة توضح الأسلاك النانوية..... 17
- الشكل (11-I): يمثل العلاقة بين قيمة درجة حرارة إنصهار حبيبات الذهب الخالص بدلالة أنصاف أقطار تلك الحبيبات..... 18
- الشكل (12-I): مخطط توازن الأطوار الثنائية Ni-P بدلالة درجة الحرارة..... 21
- الشكل (1-II): توزيع حجم الجزيئات الناتجة عن ميول الجسيمات الصغيرة للإلتحام والجسيمات الكبيرة للكسر في ظروف التوازن..... 27
- الشكل (2-II): مخطط يوضح مبدأ الطحن الميكانيكي عالي الطاقة..... 28
- الشكل (3-II): يوضح رسم تخطيطي لمطحنة الإستنزاف a: مبدأ التشغيل, b: نموذج S-1..... 29
- الشكل (4-II): مطحنة إهتزازية: a) مبدأ التشغيل, b) نموذج SPEX 8000..... 29
- الشكل (5-II): يوضح المطحنة الكواكبية: a) مبدأ التشغيل, b) نموذج PM400..... 30
- الشكل (6-II): الطيف الكهرومغناطيسي وموقع الأشعة السينية منه..... 33
- الشكل (7-II): رسم توضيحي مبسط للأنبوب الأشعة السينية ذات المصعد الثابت والفتيلة الساخنة.. 34
- الشكل (8-II): طيف الأشعة السينية..... 35
- الشكل (9-II): رسم توضيحي لطيف مستمر..... 36
- الشكل (10-II): أشعة سينية متولدة بواسطة إنتقالات الإلكترونات بين المدارات الداخلية..... 37
- الشكل (11-II): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية..... 39
- الشكل (12-II): مخطط يوضح انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة المستويات ضمن شرط براغ..... 40
- الشكل (13-II): يوضح آلية الإنعراج لـ (ديباي- شيرر)..... 41
- الشكل (14-II): يوضح شكل الحلقات المتحصل عليه بعد الإنعراج في طريقة ديباي-شيرر..... 42
- الشكل (15-II): مخطط وظيفي لجهاز الإنعراج الآلي من المسحوق..... 43
- الشكل (16-II): رسم توضيحي لتجربة فون لاوي..... 44
- الشكل (17-II): رسم توضيحي لتجربة البلورة الدوارة..... 44
- الشكل (18-II): تركيب تجريبي يوضح كاميرا هايزنبرغ..... 45
- الشكل (1-III): مخطط تطور أنماط حيود الأشعة السينية للمركب $Ni_{70}P_{30}$ بدلالة زمن الطحن..... 54
- الشكل (2-III): تحليل مخطط إنعراج الأشعة السينية للمركب الإبتدائي $Ni_{70}P_{30}$ قبل بدأ عملية الطحن بإستعمال برنامج MAUD..... 55
- الشكل (3-III): تحليل مخطط إنعراج الأشعة السينية للمركب $Ni_{70}P_{30}$ بعد 1/4h من زمن السحق بإستعمال برنامج MAUD..... 56
- الشكل (4-III): تحليل مخطط إنعراج الأشعة السينية للمركب $Ni_{70}P_{30}$ بعد 1h من زمن السحق بإستعمال برنامج MAUD..... 57

- 58 تحليل مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب $Ni_{70}P_{30}$ بعد 6h من زمن السحق
 باستخدام برنامج MAUD الشكل (5-III):
- 59 تحليل مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب $Ni_{70}P_{30}$ بعد 12h من زمن السحق
 باستخدام برنامج MAUD الشكل (6-III):
- 60 يمثل منحنى تغير ثابت الشبكة (a_{Ni}) بدلالة زمن الطحن (h). الشكل (7-III):
- 61 منحنى تغير ثوابت الشبكة البلورية للطور Ni_2P بدلالة زمن الطحن..... الشكل (8-III):
- 62 منحنى تغير ثوابت الشبكة البلورية للطور $Ni_{12}P_5$ بدلالة زمن الطحن..... الشكل (9-III):
- 63 منحنى تغير متوسط حجم الحبيبات للأطوار Ni_2P , Ni , $Ni_{12}P_5$ بدلالة زمن
 السحق..... الشكل (10-III):
- 64 منحنى تغير النسبة المئوية لحجم الأطوار في المسحوق..... الشكل (11-III):

قائمة الجداول

- الجدول (1-II): الأطوال الموجية للخطوط K المميزة للمواد المستعملة في أنابيب RX 38
- الجدول (1-III): يوضح مقدار التغير في ثوابت الشبكة لبعض الاطوار الناتجة 61

قائمة الرموز:

الطول الموجي للأشعة السينية (A°).	λ
طاقة الفوتون (eV).	E
ثابت بلانك (J.s).	h
سرعة الضوء (m/s).	c
التردد (HZ).	ν
خطوط الأطوال الموجية.	K
العدد الكمي الرئيسي.	n
قرائن ميلر.	hkl
المسافة الشبكية (A°).	d_{hkl}
ثوابت الشبكة البلورية (nm).	a.b.c
هو نصف قطر الفيلم (m).	R
المسافة بين خطين متماثلين على الفيلم (cm).	S
عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.	n
زاوية الانعراج لبراغ ($^\circ$).	θ
شكل الطيف المحصل عليه تجريبيا.	h(x)
يمثل العيوب الشبكية.	f(x)
الدالة الخاصة بالجهاز.	g(x)
يعرفان الإحداثيات زاوية كل نقطة من نقاط الطيف (2θ).	θ, λ
ثابت يقارب الوحدة ويسمى ثابت شيرر.	K
هو سمك المجال التوافقي (A°).	T
التشوه النسبي (%).	ϵ
التغير النسبي لثوابت الشبكة (%).	$\Delta a, \Delta c$

قائمة الاختصارات:

الطاحونة الاهتزازية.	SPEX 8000
حيود الأشعة السينية.	XRD
تحليل المواد باستخدام حيود الأشعة السينية.	Maud
الطاحونة الكوكبية 7.pulveristte	G7
الطاحونة الكوكبية 5.pulveristte	G5
الطاحونة الاهتزازية 0.pulveristte	p0
عرض نصف الإرتفاع لخطوط الإنعراج.	FWHM
الأشعة السينية.	XR

المقدمة العامة

المقدمة العامة

العلم بحر واسع وعجلة العلم في تقدم مستمر ولا تقف أبداً، لذلك نجد كل يوم ما هو جديد في المجالات العلمية المختلفة. ومما لا شك فيه أن تقنية النانو أضحت موضوع العلم الحديث ومحور اهتمامه وغدت في طليعة المجالات الأكثر أهمية في الفيزياء والكيمياء وغيرها.

ويعتمد مبدأ هذه التقنية على التقاط الذرات متناهية الصغر لأي مادة والتلاعب بها وتحريكها من مواضعها الأصلية إلى مواضع أخرى ثم دمجها مع ذرات لمواد أخرى لتكوين شبكة بلورية لكي نحصل على مواد نانوية الأبعاد متميزة الخواص وعالية الأداء [1].

يكن الهدف في مختلف التطبيقات الصناعية والتكنولوجية، إلى أن يكون المنتج ذو كفاءة عالية، ولذلك فإن التعقيد التقني لا يقف حائلاً دون التوصل إلى مواد فيزيائية وكيميائية ذات تطبيقات ومواصفات عالية الجودة، إن المواصفات الفيزيائية والكيميائية المرافقة لهذه المواد كثيراً ما تحدد نوع وطبيعة الطريقة المستخدمة في التحضير على أن هناك تفاوتاً ما بين الطرق المتبعة في ذلك اعتماداً على الكلفة الاقتصادية والقدرة الإنتاجية لكل طريقة، تمثل إختلافات الاستخدام والتطبيق للمواد النانوية المحضرة أيضاً أساساً مهماً في إختلاف طرق التحضير [2]، إن الطلب المتزايد على هذه المواد ومنذ النشأة الأولى لها أدى وبشكل سريع إلى التنوع في الأساليب لإنتاج هذه المواد ذات الإمكانيات الفائقة على المستوى النوعي والكمي ولا سيما في المجالات الصناعية (الالكترونيات والاتصالات) والمجالات الطبية (العلاجات المختلفة وصناعة البدائل الحيوية للإنسان) والتي كان من المحال التوصل إليها أو بكلفة اقتصادية هائلة، من أهم المميزات المشتركة لجميع الطرق التعامل بالمقياس الذري لغرض الوصول إلى تصميم مدروس مسبقاً للحصول على نتائج مرغوبة، إن إختلاف حجم المادة الواحدة يؤدي إلى إختلاف الفعالية الفيزيائية والكيميائية، فكما صغر المقياس إزدادت هذه الفعالية نتيجة لزيادة التأثير الفيزيائي والكيميائي لهذه المادة، على هذا الأساس فإن علم النانو وتقنيات التحضير النانوي في تسارع كبير، وفقاً للمتطلبات المرحلية والإنفجار التقني العالمي في مختلف القطاعات [3].

فكل هذه الأسباب جعلت الباحثين يبحثون في كيفية تصنيع المواد على المستوى النانوي والمتناهي في الصغر، ويرجع الفضل للتقدم السريع والهائل الذي شهدته فيزياء الأجسام الصلبة التي تهتم بدراسة المواد البلورية من حيث شكلها الظاهري وتركيبها الداخلي، وذلك باستعمال تقنيات الكشف التي تتجنب إتلاف المادة وضياح الوقت، كالكشف بالأشعة السينية التي تم اكتشافها من طرف العالم ويليام كونزاد رونتجن عام 1895م، حيث فتحت هذه الأخيرة آفاقاً واسعة للتعرف على معظم البنى البلورية للمواد وبالتالي التنبؤ بخصائصها الفيزيائية والكيميائية وذلك بدراسة البنية الدقيقة للمادة [4].

بغية دراسة المركب $Ni_{70}P_{30}$ والذي سيتم عرضه في هذه الأطروحة من أجل تحديد بنيته البلورية ودراسة التغيرات الطارئة على هذه البنية، والناجمة عن الطحن الميكانيكي عالي الطاقة تحت تأثير درجة الحرارة باستعمال تقنية انعراج الأشعة السينية على المساحيق وذلك باستعمال برنامج محاكاة يدعى "Rex Poudre Diffraction" ومن ثم محاولة التحسين من خلال طريقة ريدفالد "Ridveld".

فماهي الخصائص البنيوية للمركب $Ni_{70}P_{30}$ النانومتري؟

وبغية تحقيق هدف الدراسة سيتم عرض هذا العمل في ثلاثة فصول متتالية.

الفصل الأول : يتضمن التقنية النانوية والتي هي حديثة نسبيا والتي تدرس الجسيمات التي يقل حجمها عن 100 نانومتر وتعطي للمادة التي تدخل في تركيبها خصائص وسلوكيات جديدة, حيث افتتحنا هذا الفصل بتاريخ وتطور هذه التقنية ومفهومها وأصناف المواد النانومترية والأشكال التي تكون على هياؤها هذه المواد, والخواص التي تتسم بها المواد النانو مترية.

الفصل الثاني : سيتم فيه التطرق الى الطرق والوسائل المستخدمة في إنتاج المواد النانومترية, من بينها مفهوم الطاحونة وأنواع الطاحونات من أهمها SPEX 8000 التي تعتمد في مبدأ عملها عن الحركة الإهتزازية القوية, وكذلك الأشعة السينية التي تعد من أبرز الطرق التجريبية في العالم لتحديد البنى البلورية بدءا باكتشافها ثم مفهومها و طرق إنتاجها و خصائصها والأطياف المميزة لها وقياس شدتها, ولنتنقل بعدها الى مفهوم الإنعراج والمستويات الشبكية التي يتم عليها إنعراج الأشعة السينية والقانون الذي يتحكم فيه هو قانون براغ, بالإضافة الى الطريقة التجريبية المستخدمة للإنعراج هي طريقة إنعراج الأشعة السينية على المساحيق بألية الإنعراج الآلي وفقا للإجراءات التجريبية, و اعتمادا التحسين بإستعمال طريقة ريدفالد.

الفصل الثالث : يتناول هذا الفصل عرض أهم النتائج المتحصل عليها بواسطة جهاز الإنعراج الآلي و تحليل مخططات إنعراج الأشعة السينية على العينة وذلك بالاعتماد على برنامج محاكاة MATERIAL (ANALYSIS USING DIFFRACTION) و إختصاره (MAUD), ويعتمد هذا البرنامج طريقة مثلى لتحسين المخططات وهي طريقة ريدفالد "Ridveld".

مراجع المقدمة العامة

- [1] د. محمد بن صالح الصالحي و د. عبد الله بن صالح الضويان، " مقدمة في تقنية النانو "، جامعة الملك سعود بالمملكة العربية السعودية (1428هـ/2007م).
- [2] د. صالح محمد متولي، "مقدمة في الفيزياء الحديثة"، الرياض (1434هـ - 2012م).
- [3] بكاكرة كريمة ، "دراسة تأثير درجة الحرارة في المركب $Ca_{0.95}Sr_{0.05}Fe_{2.5}$ "، مذكرة ماستر ، جامعة الوادي (2014م-2015م).
- [4] س. تامة، "تحضير وتحديد البنية البلورية بواسطة انعراج الاشعة السينية على المسحوق للمركب $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، (2013م).

الفصل الأول

مفاهيم عامة حول المواد
النانومترية

I-1- مقدمة:

تحتل تقنية النانو اليوم صدارة الإهتمامات العلمية والبحثية في مراكز البحث والجامعات في جميع أنحاء العالم، حيث لا يكاد يمر يوم إلا ونسمع عن إختراع أو حدث مهم في تقنية النانو، إن تقنية النانو لها من الإمكانيات الهائلة ما يجعلها قادرة على المساهمة بإحداث تقدم مذهل في رفاهية الحياة البشرية وتغيير وجهة عالمنا القادم تغيراً كلياً نحو الأفضل وذلك إذا استخدمت بشكل سليم.

I-2- تاريخ تكنولوجيا النانو وتطورها:

في العصر الحديث ظهرت بحوث ودراسات عديدة حول مفهوم تقنية النانو وتصنيع موادها وتوظيفها في تطبيقات متفرقة وستعرض هنا الأحداث المثيرة التي صنعت مسيرة هذه التقنية وجعلتها تقنية المستقبل، في عام 1959م تحدث العالم الفيزيائي المشهور ريتشارد فيمان (Richard Feynman) إلى الجمعية الفيزيائية الأمريكية في محاضراته الشهيرة بعنوان هناك مساحة واسعة في الأسفل، قائلاً بأن المادة عند مستويات النانو قبل استخدام هذا الاسم أي أن تتميز بعدد قليل من الذرات تتصرف بشكل مختلف عن حالتها عندما تكون بالحجم المحسوس، كما أشار إلى إمكانية تطوير طريقة لتحريك الذرات والجزئيات بشكل مستقل والوصول إلى الحجم المطلوب، وعند هذه المستويات تتغير كثير من المفاهيم الفيزيائية فمثلاً تصبح الجاذبية أقل أهمية وبالمقابل تزداد أهمية التوتر السطحي وقوة تجاذب فاندر فالز، وقد توقع أن يكون للبحوث حول خصائص المادة عند مستويات النانو تأثيراً جذرياً في تغيير الحياة الإنسانية [1].

في عام 1969م اقترح ليوايسا كي تصنيع تركيبات شبه موصلة بأحجام النانو، وكذلك تصنيع شبكات شبه موصلة مفرطة الصغر، وقد أمكن في السبعينات التنبؤ بالخصائص التركيبية للفلزات النانوية عن طريق دراسات طيف الكتلة، حيث تعتمد الخصائص على أبعاد العينة غير المتبلورة كما أمكن تصنيع أول بئر كمي، في بعدين في نفس الفترة بسماكة ذرية أحادية تلاها بعد ذلك تصنيع النقاط الكمية ببعد صفري والتي تطورت مع تطبيقاتها [1].

قد ظهر مسمى تكنولوجيا النانو عام 1979م عبر تعريف البروفيسور نوريو تانيغوشي (Taniguchi Norio) في ورقته العلمية المنشورة في مؤتمر الجمعية اليابانية للهندسة الدقيقة في محركات الإنتاج للعصر القادم لتكنولوجيا النانو حيث قال "أن تكنولوجيا النانو تركز على عمليات فصل واندماج وإعادة تشكيل المواد بواسطة ذرة واحدة أو جزيء وحيد"، وفي نفس الفترة ظهرت مفاهيم علمية عديدة تداولتها الأوساط العلمية حول التحريك اليدوي لذرات بعض الفلزات عند مستوى النانو، ومفهوم النقاط الكمية، وإمكانية وجود أوعية متناهية الصغر تستطيع تقييد إلكترون أو أكثر [2].

في عام 1991م تمكن البروفيسور سوميو ليجيما (Sumio Iijima) من جامعة ميجي من اكتشاف أنابيب الكربون النانوية، وهي عبارة عن أنابيب أسطوانية مجوفة قطرها بضعة نانومترات ومصنوعة من شرائح الجرافيت [2].

في عام 1995م تمكن العالم الكيميائي منجي باوندي من تحضير حبيبات من شبه الموصلات أصغرها ذات قطر (3-4) نانومتر [2].

في عام 1998م تم اكتشاف ترانزستور أنابيب الكربون النانوية، حيث يصنع على صورتين إحداها معدنية، والأخرى شبه موصلة، ويستخدم هذا ترانزستور في جعل الإلكترونيات تردد وذهابا وإيابا عبر إلكترودين، هذا وتكمن أهمية هذا ترانزستور ليس فقط في حجمه النانوي، ولكن أيضا بانخفاض استهلاكه للطاقة وانخفاض الحرارة المنبعثة منه [2].

تمكن العالم الفيزيائي العربي منير نايفه (Munir Nayfeh) عام 2000 م من اكتشاف وتصنيع عائلة من حبيبات السليكون أصغرها ذات قطر 1 نانو وتتكون من 29 ذرة يكون سطحها على شكل الفولورينات الكربونية، إلا أن داخلها غير فارغ ويتوسطها ذرة واحدة منفردة، هذه الحبيبات عند تعريضها لضوء فوق بنفسجي فإنها تعطي ألوانا مختلفة حسب قطرها تتراوح بين الأزرق والأخضر والأحمر [1].

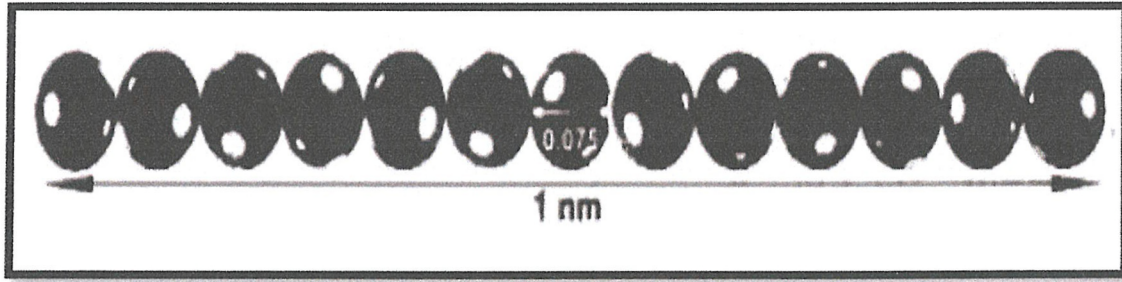
أما التجمع الذاتي للجزيئات أو ربطها تلقائيا مع أسطح فلزية مما أصبح ممكنا تكوين صف من الجزيئات على سطح ما كالذهب وغيره [3].

كما أعلنت أمريكا مبادرة تكنولوجيا النانو الوطنية عام 2000م، والتي جعلت تكنولوجيا النانو تكنولوجيا إستراتيجية وطنية وفتحت مجال الدعم الحكومي لهذه التكنولوجيا في جميع المجالات الصناعية والعلمية والجامعية وتلتها في ذلك اليابان عام 2002م، التي أنشأت مركزا متخصصا للباحثين في تكنولوجيا النانو مع توفير جميع الأجهزة المتخصصة ودعم الباحثين وتشجيعهم وتبادل المعلومات فيما بينهم [3].

I-3- تعريف تكنولوجيا النانو:

مصطلح "نانو" مشتق من الكلمة الإغريقية (Midget) والتي تعني دقيق أو صغير أو قزم، وعليه يمكن تعريف هذه التكنولوجيا متناهية الصغر على أنها وحدة قياس دقيقة ومتناهية الصغر وتستخدم في القياسات الصغيرة المختلفة [4]، وتعرف تقنية النانو بأنها التقنية التي تتعامل مع الأجسام التي تتراوح أبعادها بين (0.1 – 100) نانومتر [1].

يعتمد مفهوم تقنية النانو على اعتبار أن الجسيمات التي يقل حجمها عن 100 نانومتر (النانومتر هو جزء من ألف المليون من المتر) تعطي للمادة التي تدخل في تركيبها خصائص وسلوكيات جديدة، وهذا بسبب أن هذه الجسيمات والتي هي أصغر من الأطوال المميزة المصاحبة لبعض الظواهر، والتي تبدي مفاهيم فيزيائية وكيميائية جديدة مما يقودنا إلى سلوك جديد يعتمد على حجم الجسيمات، فقد لوحظ كمثال لذلك إن التركيب الإلكتروني والموصيلة والتفاعلية ودرجة الانصهار والخصائص الميكانيكية للمادة تتغير كلها عندما يقل حجم الجسيمات عن قيمة حرجة من الحجم، حيث كلما اقترب حجم المادة من الأبعاد الذرية كلما خضعت المادة لقوانين ميكانيكا الكم بدلا من قوانين الفيزياء التقليدية، إن اعتماد سلوك المادة على حجمها يمكننا من التحكم بهندسة خواصها، وبناء عليه فقد استنتج الباحثون إن لهذا المفهوم أثارا تقنية عظيمة تشمل مجالات تقنية واسعة ومتنوعة تشمل إنتاج مواد خفيفة وقوية، كما تعد تقنية النانو أنها التقنية التي تتعامل مع تراكيب متعددة من المواد ذات أبعاد من رتبة النانومتر وللمقارنة فإن النانومتر الواحد يعادل قياس طول صف مكون من 13 ذرة من ذرات غاز الهيدروجين إذا ما تخيلنا انها وضعت متراصة بعضها بجوار بعض، الشكل (I-1) [1].



الشكل (1-1): يوضح مقدار النانومتر من خلال 13 ذرة هيدروجين قطرها يساوي 0.075 نانومتر [5].

I-4- علم النانو وتكنولوجيا النانو:

ربما لم تحظ أي تكنولوجيا سابقة باهتمام وترقب كمثل الذي حظيت به تكنولوجيا النانو التي تعد وبحق تكنولوجيا القرن الحادي والعشرين والمفتاح السحري للتقدم والنمو الاقتصادي المبني على العلم والمعرفة [6].

ويقصد بعلم النانو ذلك العلم الذي يعتني بدراسة وتوصيف مواد وتعيين خواصها وخصائصها الكيميائية والفيزيائية والميكانيكية مع دراسة الظواهر المرتبطة الناشئة عن تصغير أحجامها، كما أن تصغير أحجام ومقاييس المواد إلى مستوى النانو متر ليس هدفا في حد ذاته، بل هو فلسفة علمية راقية وانقلاب نوعي وعلمي على كلاسيكيات وثوابت النظريات الفيزيائية والكيميائية، بحيث يهدف إلى إنتاج فئة جديدة من المواد تعرف باسم المواد النانوية لتناسب خواصها المميزة مع متطلبات التطبيقات التكنولوجية المتقدمة في هذا القرن وتعزيز الأداء على نحو فريد غير مسبوق [6].

لكن يخطأ من يتصور أن تكنولوجيا النانو هي مجرد أداة أو وسيلة للحصول على منتج متميز، ولعل من التغاضي أو التعريف ان تعرف بأنها أرقى من هذا بكثير، فكما ذكرنا من قبل انه في غياب تلك التكنولوجيا وتقنياتها ما كان لنا ان نحقق تلك الطفرات الجبارة والقفزات العملاقة في علم المواد، وفي غياب تكنولوجيا النانو لم يكن للعالم أن يحقق تلك الإنجازات، التي تمثلت في إمكانية توظيف الخلايا الشمسية وتصنيع البطاريات الهيدروجين لولا تلك الوثبات التكنولوجية الرائدة التي سخرتها لنا تكنولوجيا النانو [4,6].

I-5- المواد النانومترية:

يمكننا تعريف المواد النانوية بأنها تلك الفئة المتميزة من المواد المتقدمة التي يمكن إنتاجها بحيث تتراوح مقاييس أبعاد حبيباتها الداخلية بين 1 نانومتر و100 نانومتر، وقد أدى صغر أحجام ومقاييس تلك المواد إلى أن تسلك سلوك مغايرا للمواد التقليدية كبيرة الحجم التي تزيد ابعادها على 100 نانومتر وأن تتوفر على صفات وخصال شديدة التميز لا يمكن ان توجد مجتمعة في المواد التقليدية [7].

تعد المواد النانوية هي مواد البناء للقرن الحادي والعشرين والركن الاهم من اركان تكنولوجيايات هذا القرن، تكنولوجيا النانو وتكنولوجيا المعلومات والاتصالات والتي تعتبر معيارا لتقدم وحضارة الامم ومؤشرا

لنهضتها. وتتنوع المواد النانوية من ناحية المصدر، حيث تختلف باختلاف نسبها، كأن تكون مواد عضوية أو غير عضوية أو مواد طبيعية أو مصنعة [8].

بينما يبدو تعريف علم النانو امرا سهلا فان وضع تعريف محدد لتكنولوجيا النانو يعد امرا اكثر صعوبة، وذلك نظرا لتشعبها ودخولها في المجالات التطبيقية المختلفة، حيث ان كلا من هذه المجالات ينظر الى هذه التكنولوجيا من جهة النظر الخاصة به وعامة فان تكنولوجيا النانو يمكن تعريفها بأنها تلك التكنولوجيا المتقدمة القائمة على تفهم ودراسة علم النانو والعلوم الاساسية الاخرى تفهما عقلانيا وابداعيا مع توفر المقدره التكنولوجية على تخليق المواد النانوية والتحكم في بنيتها الداخلية عن طريق اعادة هيكلة وترتيب الذرات والجزيئات المكونة لها مما يضمن الحصول على منتجات متميزة وفريدة توظف في التطبيقات المختلفة [8].

I-6- تصنيف المواد النانوية:

I-6-1- المواد النانوية أحادية الأبعاد:

تقع تحت هذه الفئة جميع المواد التي يقل أحد مقاييس أبعادها عن 100 نانومتر، وسميت هذه الفئة بالمواد النانوية أحادية الأبعاد (اي لها بعد نانوي واحد فقط)، ومن أمثلة هذه المواد الرقائق أو الأغشية والمواد النانوية الموظفة في أعمال طلاء الأسطح التي تستخدم في طلاء أسطح المنتجات الفلزية بفرض حمايتها من التآكل بالصدأ، أو الأفلام رقيقة السمك المستخدمة في تغليف المنتجات الغذائية بهدف وقايتها من التلوث والتلف، تصنع مواد أشباه الموصلات المختلفة كرقائق السيليسيوم لتوظيفها في صناعة الخلايا الشمسية، الشكل (I-2- أ) [6].

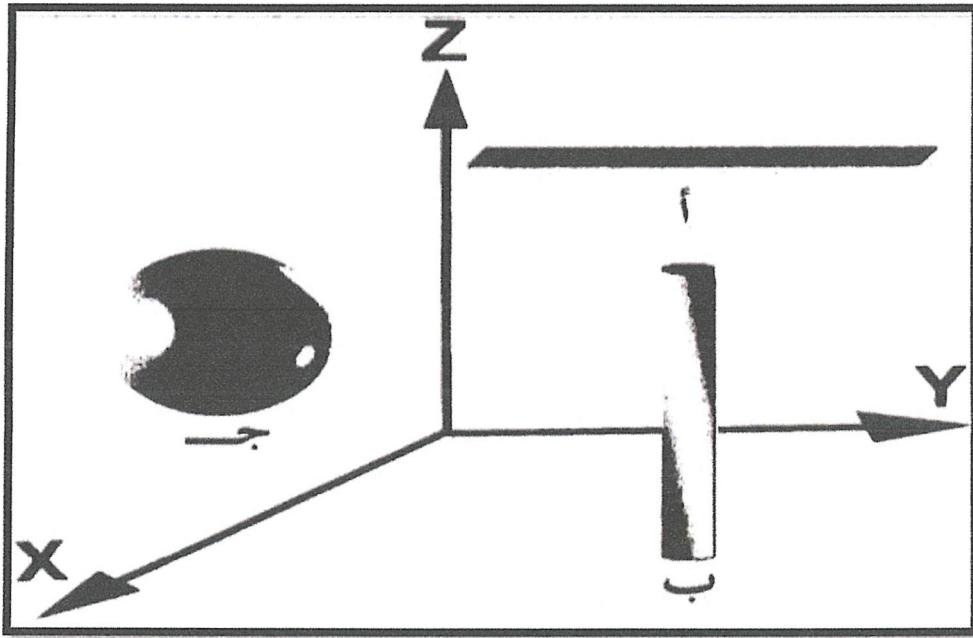
I-6-2- المواد النانوية ثنائية الأبعاد:

يشترط في مجموعة هذه الفئة من المواد النانوية إن يقل مقياس بعدين من ابعادها عن 100 نانومتر، وتعد الانابيب او الاسطوانات النانوية ومنها انابيب الكربون النانوية والألياف النانوية وكذلك الاسلاك النانوية نماذج مهمة لتلك الفئة من المواد، ولم يكن غريبا أن ترشح ترشيح انابيب الكربون النانوية لان توظف كمواد مدعمة ومقوية لقوالب الفلزات لرفع قيم صلابتها وتحسين خواصها الميكانيكية وعلى الخصوص رفع مقاومتها للإنهيار، كما انها تجمع خواص فردية اخري مثل القدرة الفائقة على التوصيل الحراري والكهربائي زيادة على خواصها الكيميائية المتميزة ومن المتوقع استخدام الانابيب والأسلاك النانوية في تصنيع مكونات الخلايا الشمسية والشرائح الالكترونية والأجهزة الالكترونية الدقيقة، الشكل (I-2- ب) [6].

I-6-3- المواد النانوية ثلاثية الأبعاد:

تمثل الكريات النانوية الابعاد مثل الحبيبات النانوية وكذلك مساحيق الفلزات والمواد السيراميكية فانقة النعومة لهذه الفئة من المواد التكنولوجية المهمة التي نعتت بأنها ثلاثية، نظرا الى مقاييس أبعادها على المحاور الثلاثة X.Y.Z اقل من 100 نانومتر، ومن الجدير بالذكر أن هذه الفئة النانوية ثلاثية الابعاد سواء

كانت على هيئة حبيبات أم مساحيق فائقة النعومة تنصدر قائمة الانتاج العلمي من المواد النانوية بوجه عام وذلك نظرا لتعدد استخداماتها في المجالات والتطبيقات التكنولوجية الحديثة فعلى سبيل المثال تتوفر الآن في الاسواق مساحيق حبيبات نانوية لأكسيد الفلزات ذات أهمية اقتصادية كبيرة حيث تدخل في اكاسيد الفلزات، مثل أكاسيد الحديد لتحل بذلك محل المواد التقليدية ولتساهم في رفع كفاءة وجود المنتجات، وتعد فئة الحبيبات النانوية لعناصر الفلزات الحرة وعلي الاخص فلز الذهب من أهم المواد النانوية الحبيبية، وذلك لأهميتها واستخداماتها وكثير من التطبيقات المتعلقة بدحر وقتل الاورام السرطانية التي تصيب اعضاء الجسم وقد استخدمت حبيبات الذهب في تحديد سلاسل الحامض النووي المرتبطة بالمرض وكذلك في تحديد سلاسل الحامض النووي للفيروسات التي تغزو جسم الإنسان، الشكل (I-2- ج) [6].



الشكل (I-2): رسم تخطيطي يبين الأشكال المختلفة التي تصنع المواد النانومترية على هيئتها [6].

أ: رقائق او طبقات نانومترية أحادية البعد.

ب: أسطوانات أو أنابيب نانومترية ثنائية البعد.

ج: حبيبات نانومترية ثلاثية البعد.

I-7- تصنيع المواد النانوية:

عند تصنيع المواد بحجم النانو فان التركيب الفيزيائي والتركيز الكيميائي للمواد المستخدمة في التصنيع يلعب دورا مهما في خصائص المادة النانوية الناتجة، وهذا خلافا لما يحدث عند تصنيع المواد العادية، حيث تتركب المواد عادة من مجموعة من الحبيبات تحتوي على عدد من الذرات وقد تكون هذه الحبيبات مرئية او

غير مرئية للعين المجردة بناء على حجمها، ويمكن ملاحظتها بواسطة الميكروسكوب، ففي هذه المواد يتفاوت حجم الحبيبات من مئات الميكرومترات إلى سنتمترات، أما في المواد النانوية فإن حجم الحبيبات يكون في حدود (1-100) نانومتر، وهناك طريقتان لتصنيع حجم نانوي من المادة [2].

I-7-1- الطريقة الأولى من الأعلى للأسفل:

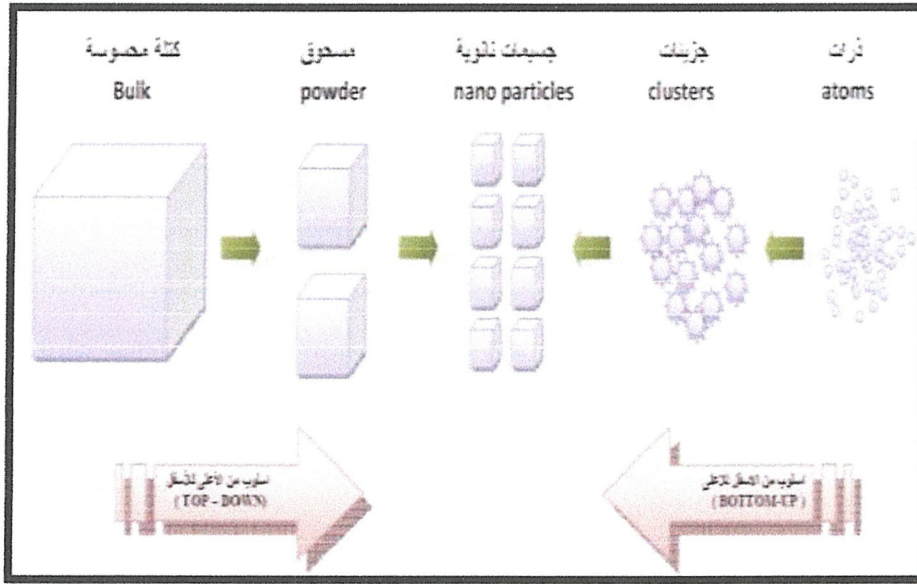
حيث تبدأ هذه الطريقة بحجم محسوس من المادة محل الدراسة ويصغر للوصول إلى المقياس النانوي، ومن التقنيات المستخدمة في ذلك الطحن الميكانيكي العالي الطاقة، وقد استخدمت هذه التقنيات للحصول على مركبات الكترونية مجهرية كشرائح الكمبيوتر وغيرها، والجدير بالذكر أن أصغر حجم يمكن الوصول إليه في حدود (100) نانومتر ولازال البحث مستمر للحصول على أحجام أصغر من ذلك [2].

يمكن أن تسمى هذه الطريقة مجازاً بطريقة التقطيع أو التجزئة (عملية تحول المواد ذات الحجم الكبيرة إلى حجم أصغر ولنفس الكتلة المادية) وهي تعتمد على مبدأ إستئصال الذرات أو الجزيئات من المواد الأصلية ذات الحجم الكبير، إن استخدام الأغشية الرقيقة للمواد تعتبر من الطرق الشائعة في هذا السجال لإنتاج المواد النانوية، وحسب القياسات المطلوبة إلا أنها تستخدم عدة تقنيات أخرى في هذه الطريقة ولاسيما تقنية القطع الميكانيكي وتقنية التحكم الهندسي الفائق، و إستخدام هذه التقنيات للحصول على المواد النانوية بصورة مباشرة أو تصنيعها يعتمد على إستخدام المواد المايكروية التركيب، الشكل (I-3) [6].

I-7-2- الطريقة الثانية من الأسفل للأعلى:

حيث تبدأ الطريقة بجزيئات منفردة كأصغر وحدة وتجمع في تركيب أكبر، وغالبا ما يستخدم في ذلك الطرق الكيميائية، وتتميز تلك بصغر حجم المادة الناتجة (نانومتر واحد)، بالإضافة إلى قلة الضياع للمادة الأصلية، والحصول على قوة ترابط بين الجسيمات النانوية الناتجة [2].

حيث أن هذه الطريقة تركز على عملية التجميع والبناء لدقائق النانو من جسيمات أصغر (الذرات والجزيئات)، لغرض الحصول على دقائق ذات حجم وشكل مطلوب فإن هذه الطريقة تعتمد على متغيرات التفاعل الكيميائي ونوع نظم السيطرة المتبعة لكل تفاعل تجميع، يتم البدء بمستوى الذري وبناء الجزيئات بدقة متناهية عن طريق عملية التجمع الذاتي للذرات والتي تترتب فيها الذرات بتركيب معين خاضع لطبيعتها الدقائقية، تعتمد صناعة اشباه الموصلات الحديثة على نمو البلورات التي تعطي مثالا جيدا على طريقة التجمع الذاتي (النمو الذاتي)، تعتمد هذه الطريقة على عملية خلع للذرة الاخيرة ضعيفة الترابط ولصقها بالجزيئة حديثة النمو لبناء دقيقة النانو والشكل أدناه يبسط فكرة كل أسلوب [6].

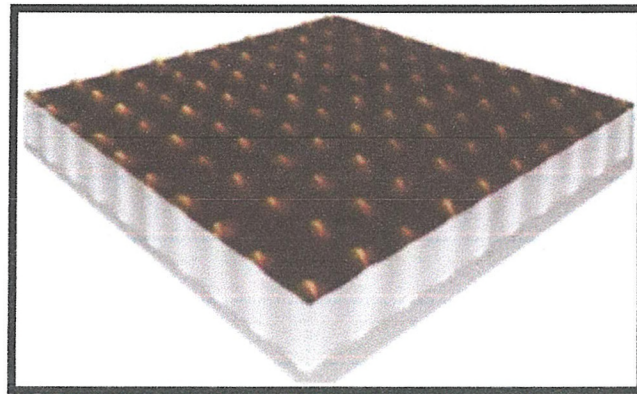


الشكل (3-I): رسم تخطيطي مبسط يلخص الآليتين من الأسفل للأعلى ومن الأعلى للأسفل [7].

8-I- أشكال المواد النانومترية:

1-8-I- النقاط الكمية:

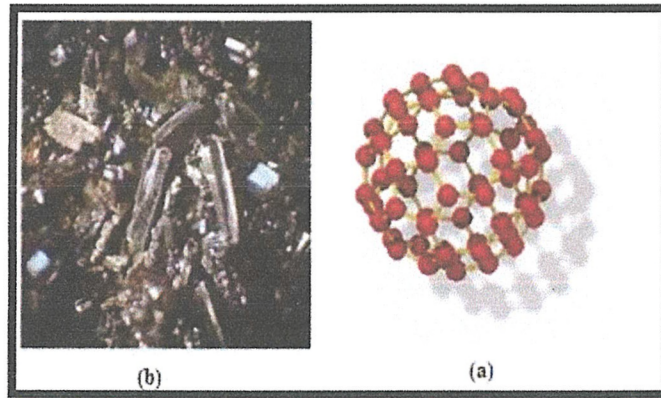
عبارة عن تركيب نانوي شبه موصل ثلاثي الأبعاد يتراوح أبعاده بين (2 - 10) نانومتر، وهذا بالمقابل (10 - 50) ذرة في القطر الواحد أو (100 - 100,000) ذرة في حجم النقطة الكمية الواحدة، تقوم النقطة الكمية بتقييد الإلكترونات شريط التوصيل وثقوب شريط التكافؤ، أو الأكسيتونات (وهي عبارة عن زوج مرتبط من الإلكترونات التوصيل وثقوب التكافؤ) كما تبدي النقاط الكمية طيفا متقطعا وتتمركز الدوال الموجية المقابلة داخل النقطة الكمية، وعندما يكون قطر النقطة الكمية يساوي 10 نانومتر، فإنه يمكن صف ثلاثة ملايين نقطة كمية بجانب بعضها البعض بطول يساوي عرض اصبع إبهام الإنسان الشكل (4-I) [9].



الشكل (4-I): صورة توضح نقاط كمية ثلاثية الأبعاد من الكريستال [10].

I-8-2- الفلورين:

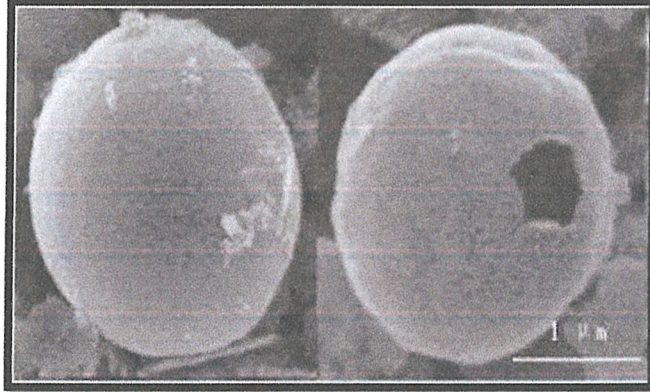
تركيب نانوي للكربون وهو عبارة عن جزيء مكون من (60) ذرة من ذرات الكربون ويرمز له بالرمز C_{60} ، وقد أكتشف عام 1985م أن جزيء الفولورين كروي المظهر ويشبه كرة القدم التي تحتوي على (12) شكلا خماسيا و(20) شكلا سداسيا، ومنذ إكتشاف كيفية تصنيع الفولورين في عام 1990م وهو يحضر بكميات كبيرة، كما أمكن الحصول على جزيئات بعدد مختلف من ذرات الكربون مثل: C_{36} ، C_{48} ، C_{70} ، إلا أن العلماء ابدو اهتماما خاصا بالجزيء C_{60} ، هذا ولقد سمي هذا التركيب بالفولورين نسبة للمخترع والمهندس المعماري، بكنستر فولر، وهكذا فقد نشأ فرع جديد يسمى بكيمياء الفولورين حيث عرف أكثر من (9000) مركب فولورين منذ عام 1997م، وظهرت تطبيقات مختلفة لكل من هذه المركبات، ومنها المركبات K_3C_{60} ، $RbCs_2C_{60}$ ، $C_{60}-CHBr_3$ ، التي ابدت قدرة على التوصيل، كما اكتشفت اشكال اخرى منها، مثل الفولورين المخروطي والأنبوبي اضافة إلى الكروي، الشكل (I-5) يبين الفلورين في الصورة الجزيئية والبلورية [11].



الشكل (I-5): (a) فولورين C_{60} في الصورة الجزيئية و(b) فولورين C_{60} في الصورة البلورية [12].

I-8-3- الكرات النانوية:

من أهمها كرات الكربون النانوية والتي تنتمي إلى فئة الفولورينات، من مادة C_{60} لكنها تختلف عنها قليلا بالتركيب، حيث انها خاوية المركز، وذلك على خلاف الجسيمات النانوية، بينما لا توجد على السطح فجوات كما هو الحال في الانابيب النانوية متعددة الغلاف، وبسبب أن تركيبها يشبه البصل فقد سماها العلماء كرات البصل، وقد يصل قطر الكرات النانوية إلى (500) نانومتر او أكثر، الشكل (I-6) [11].



الشكل (I-6): صورة توضح كرات الكربون النانوية [11].

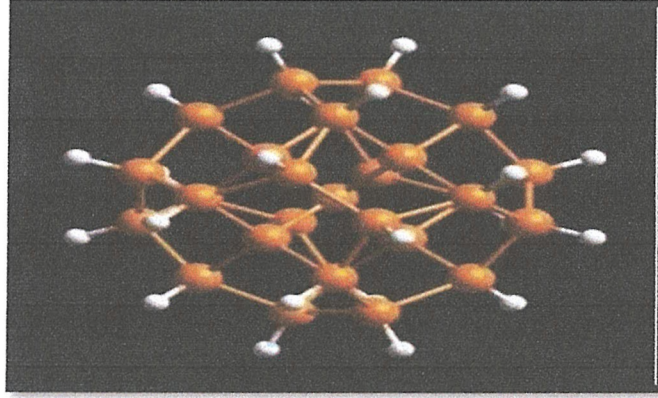
I-4-8- الجسيمات النانوية:

على الرغم أن كلمة (الجسيمات النانوية) حديثة الاستخدام، إلا أن هذه الجسيمات كانت موجودة في المواد المصنعة أو الطبيعية منذ زمن قديم على سبيل المثال، تبدو أحيانا بعض الألوان الجميلة ومن نوافذ الزجاج الصدئة، وذلك بسبب وجود مجموعات عنقودية صغيرة جدا من الأكاسيد الفلزية في الزجاج، حيث يصل حجمها تقريبا من الطول الموجي للضوء، وبالتالي فإن الجسيمات ذات الاحجام المختلفة تقوم بتثبيت اطوال موجية مختلفة من الضوء مما ينتج عنه ظهور ألوان مختلفة من الزجاج [2].

هذا ويمكن تعريف الجسيمات النانوية على انها عبارة عن تجمع ذري أو جزيئي ميكروسكوبي، يتراوح عندئذ عددها من بضع ذرات (جزيء) إلى مليون ذرة، مرتبطة ببعضها البعض بشكل كروي تقريبا بنصف قطر اقل من (100) نانومتر، فجسيم نصف قطره نانومتر واحد سوف يحتوي على (25) ذرة اغلبيها على سطح الجسيم، وعند تعرض هذه الجسيمات لأشعة فوق بنفسجية فإنها تبعث ضوءا بلون مرئي طوله الموجي يتناسب عكسيا مع مربع قطر الجسيم، وبالتالي يمكن رؤية ألوان مرئية معينة، عندما تصل حجم الجسيمات الى مقياس النانو في بعد واحد فإنها تسمى البئر الكمي، أما عندما يكون حجمها النانوي في بعدين فتسمى السلك الكمي، وعندما تكون هذه الجسيمات بحجم النانو في ثلاثة ابعاد فإنها تعرف بالنقاط الكمية، ولا بد من الإشارة هنا إلى أن التغير في الابعاد النانوية في التركيبات الثلاث السالفة الذكر سوف يؤثر على الخصائص الالكترونية لها، مما يؤدي إلى حدوث تغيير كبير في الخصائص الضوئية للتركيبات النانوية [2,6].

كما تكتسب الجسيمات النانوية أهمية علمية، حيث أنها تقع بين التركيب الحجمي الكبير للمادة وبين التركيب الذري والجزيئي و حيث تحتوي هذه الجسيمات في العادة على (10^6) ذرة أو اقل، أما الجزيء فإنه يمكن أن يحتوي على (100) ذرة أو اقل، وقد يصل نصف قطر الجزيء إلى أكثر من نانو متر واحد، ومن خصائص الجسيمات النانوية تغلب الخصائص السطحية للجسيمات على الخصائص الحجمية للمادة، وبينما تكون الخصائص الفيزيائية للمادة الحجمية ثابتة بغض النظر عن حجمها، فإن تلك الخصائص للمادة عندما تصل إلى مقياس النانو سوف تتغير وبالتالي تعتمد على حجمها، مثل التقيد الكمي في الجسيمات النانوية شبه الموصلة، رنين البلازمون السطحي في بعض الجسيمات النانوية الفلزية، ومن الخصائص الأخرى

للجسيمات النانوية هو امكانية تعلقها داخل سائل أو محلول بدون أن تطفو أو تنغمر وذلك لان التفاعل بين الجسيمات والسائل يكون قويا، بحيث يتغلب على فرق الكثافة بينهما والذي يكون في العادة مسؤولا عن طفو او غمر المادة الحجمية في السائل، الشكل (7-I) [2,11].

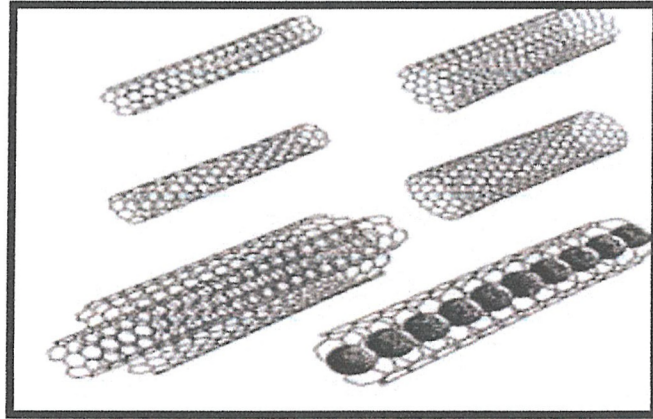


الشكل (7-I): صورة توضح الجسيمات النانوية [11].

I-8-5- الأنابيب النانوية:

تصنع الأنابيب النانوية من مواد غير عضوية، مثل أكاسيد الفلزات (أكسيد الفاناديوم، أكسيد المنجنيز)، نتريد البورون والموليبدنوم، وهي شبيهة من ناحية تركيبها بأنابيب الكربون النانوية، ولكنها أثقل وزنا وليست بنفس القوة مثل انابيب الكربون، وتعد انابيب الكربون النانوية التي اكتشفت عام 1991م أكثر أهمية نظرا لتركيبها المتمائل وخصائصها المتميزة واستخداماتها الواسعة في التطبيقات الصناعية والعلمية، وفي الاجهزة الالكترونية الدقيقة، والأجهزة الطبية الحيوية [13].

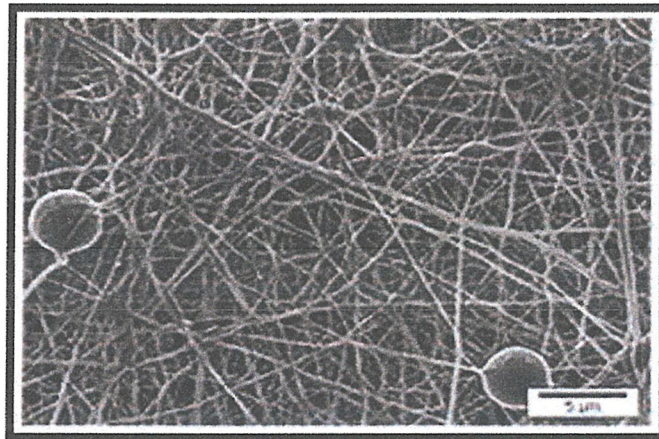
يمكن وصف أنابيب الكربون على انها عبارة عن شرائح من الجرافيت يتم طيها حول محور ما لتأخذ الشكل الاسطواني، حيث ترتبط ذرات نهائي الشريحة مع بعضها لتغلق الأنبوب، تكون احدى نهائي الانبوب في الغالب مفتوحة والأخرى مغلقة على شكل نصف كرة، كما قد يكون جدار الأنبوب فردي الذرات وتسمى في هذه الحالة بالأنابيب النانوية وحيدة الجدار، او ثنائي او اكثر وتسمى الانابيب متعددة الجدران، يتراوح قطر الأنبوب بين اقل من نانومتر واحد إلى 100 نانومتر (أصغر من قطر شعرة الرأس بمقدار 50000 مرة)، أما طوله فقد يصل إلى 100 مايكرومتر ليشكل أسلاكاً نانوية، هذا وللأنابيب النانوية عدة أشكال فقد تكون مستقيمة، لولبية متعرجة مخروطية وغير ذلك، كما تتميز هذه الأنابيب بالقوة والصلابة والتوصيل الكهربائي وغيرها، التفريغ القوسي، الكحت الليزري، الترسيب بواسطة أول أكسيد الكربون ذو الضغط العالي، والترسيب بواسطة البخار الكيميائي الشكل (8-I) [2,11].



الشكل (8-I): صورة توضح الأنابيب النانوية [11].

I-8-6- الألياف النانوية:

الألياف النانوية لقت إهتماما كبيرا مؤخر لتطبيقاتها الصناعية، وقد أكتشف العديد من أشكالها كالألياف السداسية والحلزونية والألياف الشبيهة بحبة القمح، ومن أشهر الألياف النانوية تلك المصنوعة من ذرات البوليمرات، وما يميزها أيضا أن نسبة مساحة السطح إلى الحجم كبيرة، حيث أن عدد ذرات السطح كبيرة مقارنة بالعدد الكلي، وهذا يكسب تلك الألياف خواص ميكانيكية مميزة كالصلابة وقوة الشدة وغيرها مما يؤهلها بلا منافس لإستخدامها كمرشحات في تنقية السوائل أو الغازات، وفي الطب الحيوي وزراعة الاعضاء كالمفاصل ونقل الادوية في الجسم وفي التطبيقات العسكرية كتقليل مقاومة الهواء، وغيرها من التطبيقات لا سيما بعد تطوير طرق التحضير، وهناك أكثر من طريقة لتحضير الالياف البوليمرية، من أشهرها التدوير الكهربائي ولا زالت تواجه العديد من الصعوبات للتحكم بخصائص الالياف الناتجة كاستمراريتها واستقامتها وتراففها، الشكل (9-I) [14].

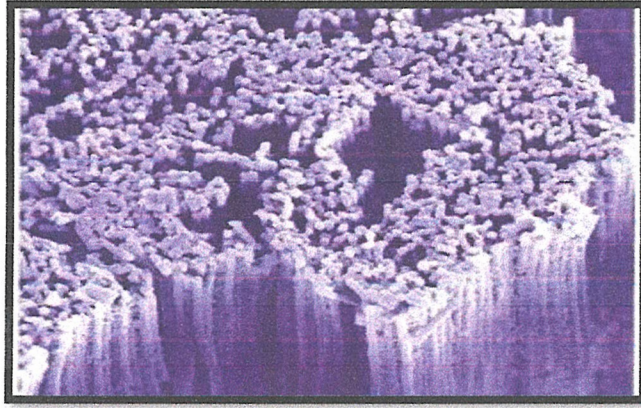


الشكل (9-I): صورة توضح الألياف النانوية [14].

I-8-7- الأسلاك النانوية:

هي أسلاك بقطر قد يقل عن نانومتر واحد وبأطوال مختلفة، أي بنسبة طول إلى عرض تزيد عن (1000) مرة، لذا فهي تلحق بالمواد ذات البعد الواحد، وكما هو متوقع فهي تتفوق على الأسلاك التقليدية (ثلاثية الأبعاد)، وذلك لأن الإلكترونات تنحصر كميًا باتجاه جانبي واحد مما يجعلها تحتل مستويات طاقة محددة تختلف عن تلك المستويات العريضة الموجودة في المادة الحجمية، وهنا تتضح أهمية الذرات السطحية مقارنة بالداخلية لظهور ما يعرف بالتأثير [11].

بسبب خضوعها للحصر الكمي المبني على ميكانيكا الكم، فسيكون لها القدرة على التوصيل الكهربائي وتأخذ قيمة محددة، وهي لا توجد في الطبيعة ولكنها تحضر في المختبرات، حيث منها الفلزي (كالنيكل والفضة والبلاتينيوم)، وشبه الموصل (كالسيلكون و نترات الجاليوم وفوسفات الانديوم)، والعازل (كالسيليكات وأكسيد التيتانيوم)، ومنها الأسلاك العضوية DNA وغير العضوية التي ينظر لها كتجمعات بوليميرية ذات القطر (0.9) من النانومتر وبطول يصل لمئات من المايكرومتر، هذا ويمكن استخدامها مستقبلاً في ربط مكونات الكترونية دقيقة داخل دائرة صغيرة أو عمل وصلات ثنائية، وكذلك بناء الدائرة الالكترونية المنطقية، وقد تستخدم لتصنيع الكمبيوتر الرقمي، وللأسلاك النانوية عدة أشكال فقد تكون حلزونية أو تكون متمائلة خماسية الشكل، كما تم توضيحه في الشكل (I-10) [6].



الشكل (I-10): صورة توضح الأسلاك النانوية [11].

I-8-8- المركبات النانوية:

هي عبارة عن مواد يضاف إليها جسيمات نانوية خلال تصنيع تلك المواد، ونتيجة لذلك فإن المادة النانوية تبدي تحسناً كبيراً في خصائصها، فعلى سبيل المثال يؤدي إضافة انابيب الكربون النانوية إلى تغيير خصائص التوصيل الكهربائي والحراري للمادة، وقد يؤدي إضافة أنواع أخرى من الجسيمات النانوية إلى تحسين الخصائص الضوئية، وخصائص العزل الكهربائي، وكذلك الخصائص الميكانيكية مثل الصلابة والقوة، ومما يجدر الإشارة إليه يجب أن تكون النسبة المئوية الحجمية للجسيمات النانوية المضافة منخفضة في حدود (0.5% - 5%) لإرتفاع النسبة بين المساحة السطحية وحجم للجسيمات النانوية، لذا تجري البحوث

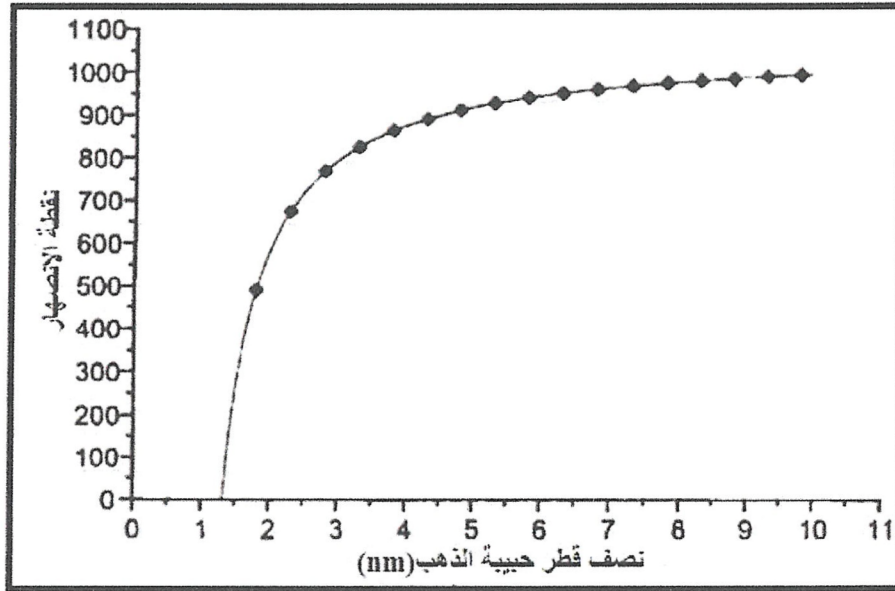
حاليا للحصول على مركبات نانوية جديدة ذات خصائص ومميزات تختلف عن المركبات الأصلية، ومن المركبات النانوية المعروفة الآن بالمركبات البوليمرية النانوية [13].

I-9- خواص المواد النانومترية:

I-9-1- الخواص الفيزيائية:

تتأثر قيم درجات حرارة إنصهار المادة بتصغير أبعاد مقاييس حبيباتها، فعلى سبيل المثال فإن درجة الحرارة التي يحول عنده فلز الذهب النقي من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة تعرف بنقطة الانصهار هي 1064 درجة مئوية، والسؤال الذي يطرح نفسه هل تتغير هذه القيمة مع تغير اوضاع وترتيب ذرات فلز الذهب الناجمة عن تصغير مقاييس ابعاد حبيبات وزيادة مساحة اسطحه الخارجية [15].

إن قيمة نقاط إنصهار فلز الذهب تختلف باختلاف مقاييس أبعاد أقطار حبيباته، حيث تتناقص بتناقص اقطار تلك الحبيبات تناقصا ملحوظا لنقل إلى نحو 500 درجة مئوية عند تدني مقياس أقطار حبيبات الذهب إلى نحو 1.35 نانومتر هذا على الرغم من تساوي حبيبات الذهب ذات الاقطار المختلفة في التركيب الكيميائي وخلوها من الشوائب، ويبرر علماء الفيزياء سبب تناقص قيم نقط إنصهار المادة مع تناقص مقاييس حبيباتها إلى الزيادة الطارئة على مساحات أسطحها الخارجية وإختلاف مواضع وترتيب ذرات فلز الذهب عما كانت عليه، الشكل (I-11) يوضح تغير درجة الحرارة لنقطة الإنصهار بزيادة نصف القطر الحبيبات [15].



الشكل (I-11): يمثل العلاقة بين قيمة درجة حرارة نقطة إنصهار حبيبات الذهب الخالص بدلالة أنصاف أقطار تلك الحبيبات [6].

I-9-2- الخواص البصرية:

الخواص المهمة التي تتميز بها المواد النانوية قد إستحوذت على إهتمام الباحثين والعلماء العاملين في مجال البصريات وذلك نظرا إلى الخواص الغير المسبوقة التي تمتلكها تلك المواد، حيث تختلف في خواصها البصرية عن نظائرها من المواد التقليدية كبيرة الحبيبات [16].

من المثير للدهشة إمتداد تأثير حجم الحبيبات إلى تغيير الخواص البصرية للمادة ومنها التشتت أو التفسير الضوئي لسطح المادة، فعلى سبيل المثال فان اللون المعروف لحبيبات الذهب النقي التي تزيد أقطارها عن 200 نانومتر هو اللون الذهبي الاصفر الذي نعرفه لكن اذا تم تصغير هذه الحبيبات إلى أقل من 20 نانومتر، فأنها تكون عديمة اللون (شفافة) ومع زيادة تصغير الحبيبات تظهر الحبيبات بألوان مختلفة من الاخضر إلى البرتقالي ثم الأحمر وذلك وفقا لمقاييس ابعاد أقطارها، وينعكس تصغير احجام حبيبات الذهب على قدرة تلك الحبيبات لمقاومة التفسير الضوئي وجمعها بين انبعاث طيفي ضيق المدى وطيف استثارة واسع المدى [16].

يعد مجال الإلكترونيات والبصريات أحد أهم المجالات التطبيقية الخاصة بالمواد النانوية التي تجمع في خواصها صفات بصرية وقدرة فائقة على التوصيل الكهربائي، حيث تستخدم هذه المواد في صناعة الشاشات عالية الدقة فائقة التباين ونقاء الألوان، مثل شاشات التلفاز والحاسبات الحديثة [16].

I-9-3- الخواص المغناطيسية:

تعتمد قوة المغناطيس إعتقادا كليا على مقاييس أبعاد حبيبات المادة المصنوع منها المغناطيس، وكلما صغرت تلك الحبيبات وتزايدت مساحة أسطحها الخارجية ووجود الذرات على تلك الأسطح، كلما ازدادت قوة وفعالية المغناطيس وشدته وتعد المواد النانوية ذات الخواص المغناطيسية أهم مصادر المواد التي تدخل في إنتاج المغناطيسات فائقة الشدة المستخدمة في المولدات الكهربائية الضخمة، ومحركات السفن والبواخر العملاقة، كما تدخل الحبيبات النانوية للمواد المغناطيسية في صناعة أجهزة التحليل فائقة الدقة وكذلك في صناعة أجهزة التصوير [17].

I-9-4- الخواص الميكانيكية :

تأتي الخواص الميكانيكية للمادة على رأس قائمة الخواص من صغر حجم الحبيبات ووجود أعداد ضخمة من ذرات المادة على أسطحها الخارجية، بحيث ترتفع قيم الصلادة للمواد الفلزية وسبائكها وكذلك تزيد مقاومتها لمواجهة اجتهادات الأحمال المختلفة الواقعة عليها وذلك من خلال تصغير مقاييس حبيبات المادة والتحكم في ترتيب ذراتها [2].

ويؤدي تصغير مقاييس حبيبات المواد السيراميكية إلى إكتسابها المزيد من المتانة وهي صفة لا توجد في مواد السيراميك المعروفة بقاصفتها ومقاومتها للتشكيل، وقد ظهرت نتائج الأبحاث الرامية إلى تطوير المواد السيراميكية ورفع قيم متانتها وقابليتها للتشكيل وتحمل إجهادات الصدم إلى تخليق أنواع جديدة من تلك المواد، فعلى سبيل المثال تستخدم حبيبات كربيد التيتانيوم في تصنيع أدوات القطع والحفر المستخدمة في تقطيع الأجسام شديدة الصلادة وكذلك في الوصول إلى مكامن زيت النفط وبحيرات المياه الجوفية من خلال

التعامل مع صخور الطبقات الجيولوجية عالية الصلادة وذلك بدلا من إستخدام مادة الماس الأسود مرتفع الثمن والذي تنخفض خواصه عن خواص هذه المواد النانوية الجديدة، نجد الحبيبات النانوية بأنها مرتفعة الصلادة والمتانة مثل حبيبات مادة أكسيد الألمنيوم وأكسيد الزركونيوم مجالا تطبيقيا مهما، حيث توظف في تغليف الأسطح الداخلية لاسطوانات المحركات من أجل زيادة العمر الافتراضي لتلك المحركات ووقايتها من الصدأ الذي تتعرض له في أثناء التشغيل نتيجة لتلامس مكوناتها الفلزية مع بعضها البعض خاصة في الأماكن مرتفعة الحرارة والتي تفقد معها الزيوت المستخدمة في التبريد كفاءتها [6].

تعد الأغلفة المكونة والمؤلفة من حبيبات النانو الفلزية التي تدمج مع حبيبات أخرى من مواد سيراميك، أحد المفاتيح المهمة الموظفة في صناعة أجسام الطائرات والمركبات الفضائية الأخرى، وتحاشي ظاهرة الاجتهادات الواقعة عليها نتيجة تعرض أجسامها لالهو والوهن والضعف، وتعمل الحبيبات المكونة للأغلفة التي تغطي بها أسطح هياكل المركبات الفضائية بمنع إمتداد أي شروخ تقع على الجسم ووقف تقدمها وزحفها مما يحافظ على سلامة ومتانة الطائرات، ويزيد من أعمارها الافتراضية، تجدر الإشارة هنا إلى ارتفاع قدرة المواد النانوية في وقف إمتداد الشروخ بأجسام المركبات الفضائية ناتج عن تناهي صغر مقاييس أبعاد حبيبات [18].

I-9-5- الخواص الكهربائية:

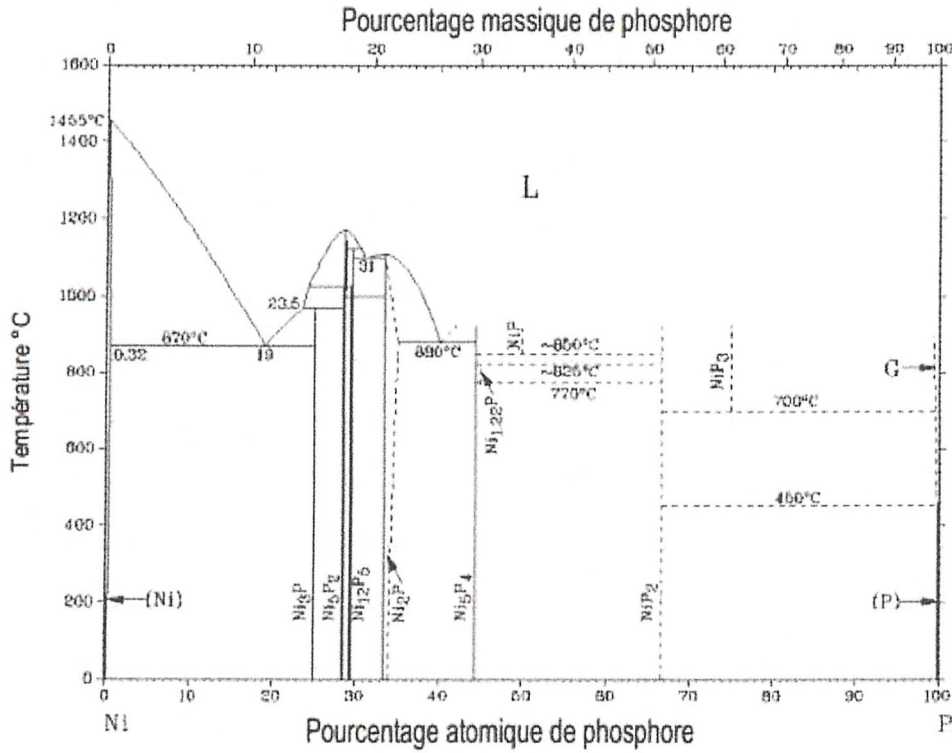
أثر تناهي صغر المواد النانوية وكثافة أعداد الحدود الحبيبية بالإيجاب على خواصها الكهربائية التي تتمثل في قدرتها الفائقة على توصيل التيار الكهربائي، وتستخدم المواد النانوية الآن في صناعة أجهزة الحساسات الدقيقة والشرائح الإلكترونية بمختلف الأجهزة الحديثة، كما تستخدم بكثافة في صناعة مكونات الهواتف الخلوية والحاسبات، مما مكن هذه القطاعات الصناعية من إنتاج أجهزة خفيفة الوزن عالية المواصفات التقنية وفي الوقت نفسه منخفضة التكلفة [2].

I-10- مخطط الثنائية Ni-P:

الدراسات الأولى على نظام ثنائية Ni-P تعود إلى أوائل القرن العشرين، في عام 1908م Konstantinow عرض عمله على مركبات ثنائية غنية بالنيكل: Ni_3P ، Ni_5P_2 و Ni_2P ، وكما ينص على وجود أطوار و/أو مركبات أكثر غناء بالفسفور، إلا أنها لم تكن نقية [19].

بعد ثلاثين عاما Nowotny و Hen glein تأكدا من عمل konstantinow وإكتشفا مركب ثنائي آخر بالصيغة Ni_7P_3 [19].

Heimbrecht و Biltz من جانبهم، بصدد إعداد ثلاث مركبات جديدة من الصيغة العامة Ni_5P_4 ، NiP_2 ، NiP_3 الشكل (12-I) مخطط طور Ni-P، كان موضوع للعديد من الدراسات وأنها لا تزال غير كاملة لهذا اليوم، حيث يضم 8 مركبات محددة (Ni_5P_2 ، Ni_3P ، Ni_2P ، NiP ، $Ni_{1.2}P_2$ ، Ni_5P_4 ، $Ni_{12}P_5$ ، Ni_5P_2 ، Ni_3P)، والطور Ni_2P من 8 المركبات المحددة، واثنان منهما يمكن أن يتواجد بشكلين متعدد الوجوه Ni_2P و $(\beta\alpha)Ni_5P_2$ و المتبلورة سواء في نظام أحادي الميل، سواء في نظام مكعب، وثلاثة من بينهم غير مستقرة هم Ni_3P ، NiP ، $Ni_{1.22}P$ [19].



الشكل (12-I): مخطط توازن الأطوار الثنائية Ni-P بدلالة درجة الحرارة [19].

وفقا لمخطط الأطوار الذي أنشأ من طرف Rundquist و larrison الشكل (12-I)، NiP₃ غير مستقر انطلاقا من 700 C° و NiP انطلاقا من 850C° والمركب Ni_{1,22}P موجود في مجال درجة الحرارة (770C° - 825C°)، البنية في علم البلورات للطور Ni_{1,22}P لم يسبق لها وأن وجدت، لكل المركبات الغنية بالفسفور انطلاقا من Ni₅P₄, Ni/P=5/4، ودرجة حرارة الإنصهار أو الإنحلال لهذه المركبات لا تزال مجهولة [19].

قاعدة المعطيات للأطوار الغنية بالنيكل هي متواجدة بكثر وكاملة، وطور Ni₂P ينصهر عند درجة حرارة 1100C° وله مجال تجانس ما بين (33.3-34.3%) من الفسفور، عند درجة الحرارة 200C° فهو يمتد بقوة في الجانب الغني بالنيكل إلى درجة الحرارة 880 C° حتى يصل إلى نهاية 35.3 % في الفسفور، وNi₅P₂ في السائل الغني بالفسفور، ودرجة حرارة تحلله هي حوالي 1100 C°.

Ni₅P₂ هو مركب ينصهر في درجة حرارة مساوية لـ 1180C°، والتحول المتعدد الأشكال يحدث عند 1120 C°.

المركب الغني أكثر بالنيكل، Ni₃P وهو ينصهر ليس بشكل مطابق بيركتيك (le peritectique) المرتبطة هي 980 C° [19].

الخاتمة:

تعد تكنولوجيا النانو ثورة علمية هائلة لا تقل عن الثورة الصناعية التي نقلت الإنسان إلى عصر الآلات أو ثورة التكنولوجيا التي نقلت الإنسان إلى عصر الفضاء والاتصالات والإنترنت، وتطور شامل في مختلف المجالات وكل فروع العلوم، فما تقدمه تكنولوجيا النانو هو القدرة على صنع كل ما يتخيله الإنسان بكلفة أقل وجودة أعلى وهذه القدرة ستكون مفتاح التقدم العلمي الذي سيغير معالم الحياة على نحو قد لا يستطيع الإنسان تصور كل أبعاده اليوم، وفي ذلك يقول احد العلماء إن ما سننتجه ونكتشفه باستخدام هذه التكنولوجيا في السنوات القليلة القادمة سوف يعادل بل سيتجاوز ما تم اكتشافه منذ إن خلقت الأرض.

مراجع الفصل الاول

- [1] د. محمد بن صالح الصالحي و د. عبد الله بن صالح الضويان، " مقدمة في تقنية النانو "، جامعة الملك سعود بالمملكة العربية السعودية (1428هـ/2007 م).
- [2] د. رحاب فايزة احمد سيد، "مجلة تكنولوجيا النانو في مجال المعلومات و الاتصالات الفرص و التحديات"، مكتبة الملك عبد العزيز العامة جامعة بني سويف مصر (2012).
- [3] د. محمود محمد سليم صالح، "تقنية النانو و عصر علمي جديد"، مبادرة الملك عبد الله للمحتوى العربي مع جامعة الملك سعود (1430هـ/2009م).
- [4] H. Bruus, "Introduction To Nanotechnology", (2004).
- [5] أ.د. محمد شريف الاسكندري، "تكنولوجيا النانو من أجل غد أفضل" عالم المعرفة منتدى سور الازبكية الكويت (2010).
- [6] F. Allhoff and P. lin, "Nanotechnology & Society Springer Science", Now York (2008).
- [7] L. Elipponi and D. Sutherland, " NANOTECHNOLOGIES" (2013).
- [8] R. W. Siegel, "Nanostructured Materials", (1993).
- [9] H. Korschum, "Strained Quantum Dots Show New Optical Properties", (8 Des 2008).
- [10] C. N. Rao, R. A. Mueller and A. K. Cheetham, "The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications", Edited by C.WILEY-VCH GmbH Co.kGaA, Weinheim, ISBN(2003).
- [11] د.محمود محمد سليم صالح، "تقنية النانو وعصر علمي جديد"، الرياض (1433هـ/2012م).
- [12] العلي ليلي صالح، الاسكندري محمد شريف، القطان محمد، عبد الحميد أحمد، "التقنية النانوية، النانو تكنولوجيا عالم صغير و مستقبل كبير"، مجلة التقدم العلمي، الكويت (2009م).
- [13] P. Holister, T.Harper and C.Vas, "Nanotubes White Paper", (jan2003).
- [14] R.Hegde, A.Dahiya, and M.Kamath, "Nanofiber Nanwovens", (2005).
- [15] J. Lue, "physical properties of Nanomaterials Encyclopedia of NanoScience and Nanotechnology", (2007).

- [16] S. Tripathy, "Optical properties of nano-Silicon-Bull", (2001).
- [17] H. Hofmann, "Introduction To Nanotechnology, Magnetic properties", (2009).
- [18] عصام سرحان ذياب، " تعريف النانو وتقنيته (تقنية الصغائر) "، (2013م).
- [19] S. Boyanov, "Performances et mécanisme électrochimiques des phosphures de Fer et Nickel comme anode dans les batteries Lithium-Ion", Université Montpellier II Français, (2008).

الفصل الثاني

الطرق التجريبية المستعملة
لإنتاج المواد النانومترية

II-1- مقدمة:

أولى الخبراء والباحثين إهتماما كبيرا بالطرق التجريبية للكشف عن المواد الصلبة البلورية، فمن بين هذه التقنيات طريقة انعراج الأشعة السينية، فبواسطة إنعراج هذا النوع من الإشعاعات يتم تحديد البنية البلورية والثابت الشبكية والزمير الفضائية، وهذا ما أتاح للعلماء معرفة وتحديد التركيب البلوري للعديد من المواد، كما استطاعوا تطبيق العديد من طرق الانعراج في المجالات الأخرى، وهذا ما أدى إلى ازدهار وتطور العلوم.

لذلك سنحاول في هذا الفصل توضيح هذه التقنية من خلال تبيان طبيعة الأشعة X وطريقة إنتاجها ومن ثم التعريف بأنواع طيفها المستمر والمتقطع يليهما قانون براغ ويختتم بالطرق التجريبية لانعراج الأشعة السينية من البلورات الأحادية والمسحوق.

II-2- الإجراءات التجريبية:

تم تحضير الخليط $Ni_{70}P_{30}$ ذو بنية نانومترية انطلاقا من عنصر النيكل النقي بنسبة (99.9%) والفسفور الأحمر غير متبلور بنسبة (99%)، باستخدام مطحنة اهتزازية من نوع (SPEX 8000)، من أجل تجنب الأكسدة قمنا بمراقبة تحضير العينات داخل غرفة مفرغة من الهواء وتحوي غاز خامل (الأرغون)، نسبة الوزن بين الكرات الموجودة داخل الاسطوانة و المسحوق تساوي (20/3) .

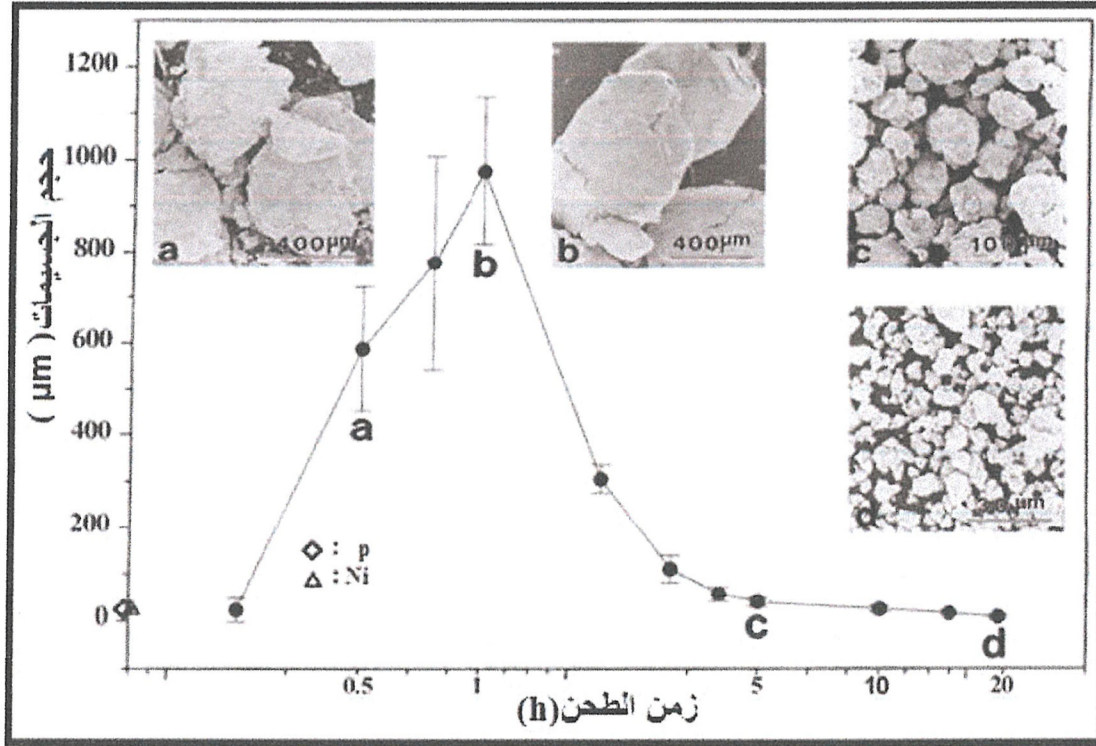
مخططات إنعراج الأشعة السينية تم الحصول عليها بإستعمال جهاز من نوع (Siemens D501 diffractometer) تحت طول موجي للنحاس K_{α} ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$)، دراسة نتائج الأشعة السينية و تحليلها تمت بإستخدام برنامج (Maud)، الذي يعتمد على طريقة ريدفالد [1].

II-3- الطحن عالي الطاقة :

الطحن عالي الطاقة هو طريقة ميكانيكية تستعمل في تصنيع المواد النانومترية، هذه الطريقة تعطي لنا معادلات كيميائية بين المساحيق الممزوجة من جهة وبين المساحيق والهواء من جهة أخرى، حيث انه ينتج عنها تحولات كيميائية أو بنيوية للمادة [2].

خلال السحق العالي الطاقة، الجسيمات المراد سحقها تنحصر بين الكريات و بين الكريات و سطح الطاحونة، خلال هذه العملية، ستنتج تشوهات وتغير في درجة الحرارة المحلية، خلال هذه العملية يطرأ على الجسيمات عملية كسر و إلتحام متتالية للمادة، بحيث ينتج عن عملية الإلتحام زيادة في الحجم المتوسط للجزيئات على عكس عملية الانكسار ينتج عنها نقصان في الحجم المتوسط للجزيئات.

الجزيئات الصغيرة تقاوم التشوه بدون أي إنكسارات وتلتحم على شكل كتل، هذه التكتلات تكتسب حجم بيني خلال عملية الطحن، والشكل (II-1) يبين حجم الجزيئات الناتجة عن ميول الجسيمات الصغيرة للإلتحام والجسيمات الكبيرة للكسر خلال عملية الطحن [3].

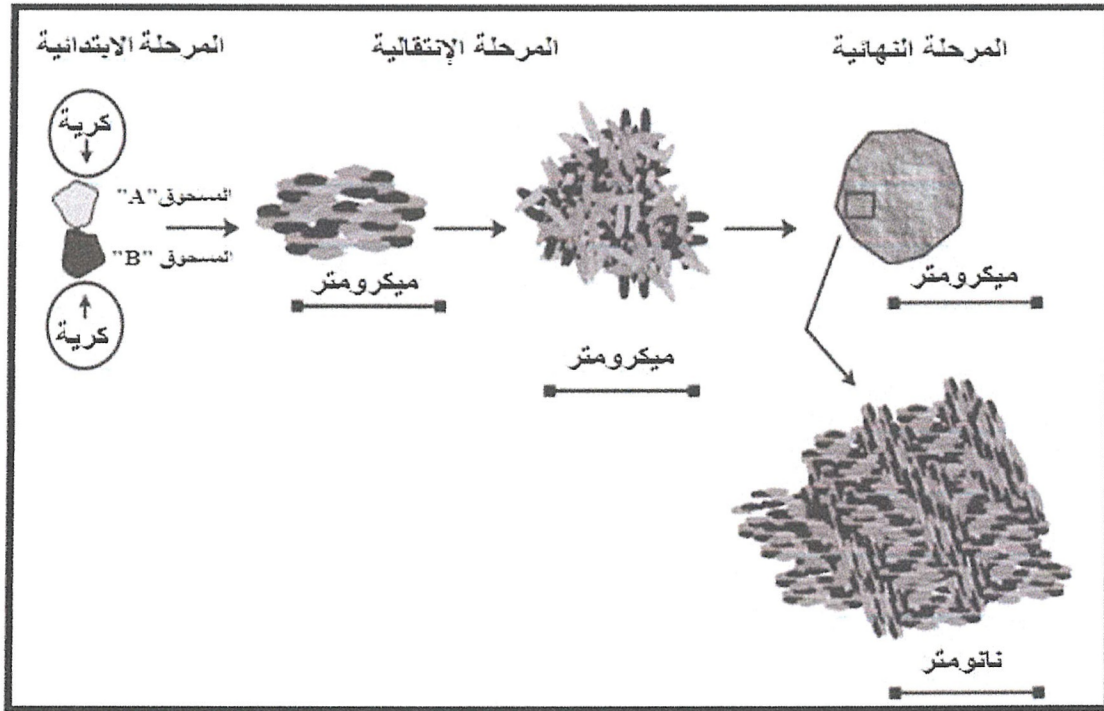


الشكل (1-II): توزيع حجم الجزيئات الناتجة عن ميول الجسيمات الصغيرة للإلتحام والجسيمات الكبيرة للكسر في ظروف التوازن [4].

II-3-1- مبدأ الطحن عالي الطاقة:

الطحن عالي الطاقة عبارة عن إثارة بأقل أو أكثر عنفاً للمسحوق وكرات السحق الموجودة داخل اسطوانة السحق بفعل التصادمات، حبيبات المسحوق تخضع بالتناوب إلى تصادم اللدن، إلتحام وإنكسار مع بعضها البعض، وهذا ما يؤدي إلى الحصول على خليط من المكونات المختلفة، بحيث أن العلاقة بين تواتر الكسر والإلتحام هي التي تحدد الحجم النهائي لتكتل المساحيق، هذه الظواهر الثلاثة هي التي تعطي لنا البنية النانومترية للعينة، وبالتالي المسحوق يخضع أثناء عملية السحق إلى التشوه اللدن الذي ينتج عنه تشكيل العديد من العيوب البلورية النقطية (فجوات)، وكذلك مستويات القص تشكل لنا شبكات من الإنخلاعات [5,6].

الإنخلاعات تعيد التنظيم على الجدار عن طريق إبادة وإعادة التركيب، قبل تشكيل تحت الحبيبات خلال الطحن، التشوه اللدن يزيد بمعدل كبير، والذي يدخل من جهة بزيادة معتبرة في صلابة المادة مع مرور زمن الطحن، ومن جهة أخرى هناك تخزين معتبر في الطاقة (من 1 إلى عشرات KJ/mol)، عندما تصل حبيبات المسحوق إلى الحجم النهائي، معدل التشوه ينقص بسرعة وذلك ناتج على إعادة بناء الإنخلاعات ومن خلال طور إعادة تشكيل الحبيبات الفرعية من طرف بعضها البعض ثم تستقر، الشكل (2-II) يلخص مراحل الطحن الميكانيكي العالي الطاقة [7-9].



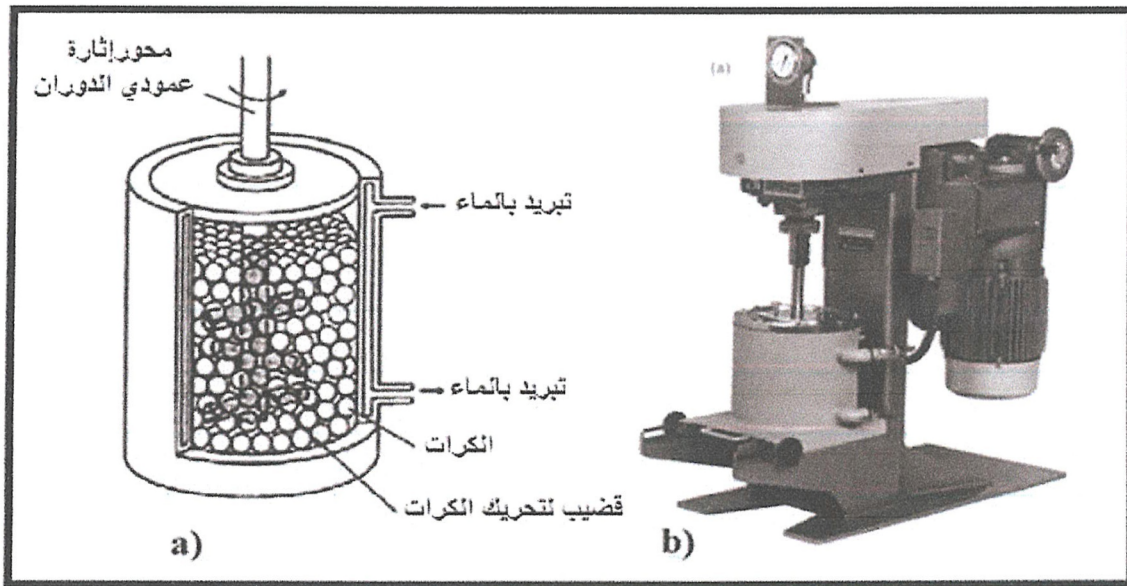
الشكل (2-II): مخطط يوضح مبدأ الطحن الميكانيكي عالي الطاقة [10].

II-3-2- أنواع الطاحونات المستخدمة:

هناك أنواع عديدة من الطواحين في المختبرات تسمح بتصنيع مساحيق نانوية الحجم، من خلال صناعة السبائك الميكانيكية بإستعمال الطحن الميكانيكي العالي الطاقة، لكن لكل طاحونة مكوناتها ومبدأ عمل خاص بها، حيث ان الطواحين الأكثر شيوعا وإستخداما هي طاحونة الإستنزاف، طاحونة إهتزازية، وطاحونة كوكبية [11].

II-3-2-1- طاحونة الإستنزاف:

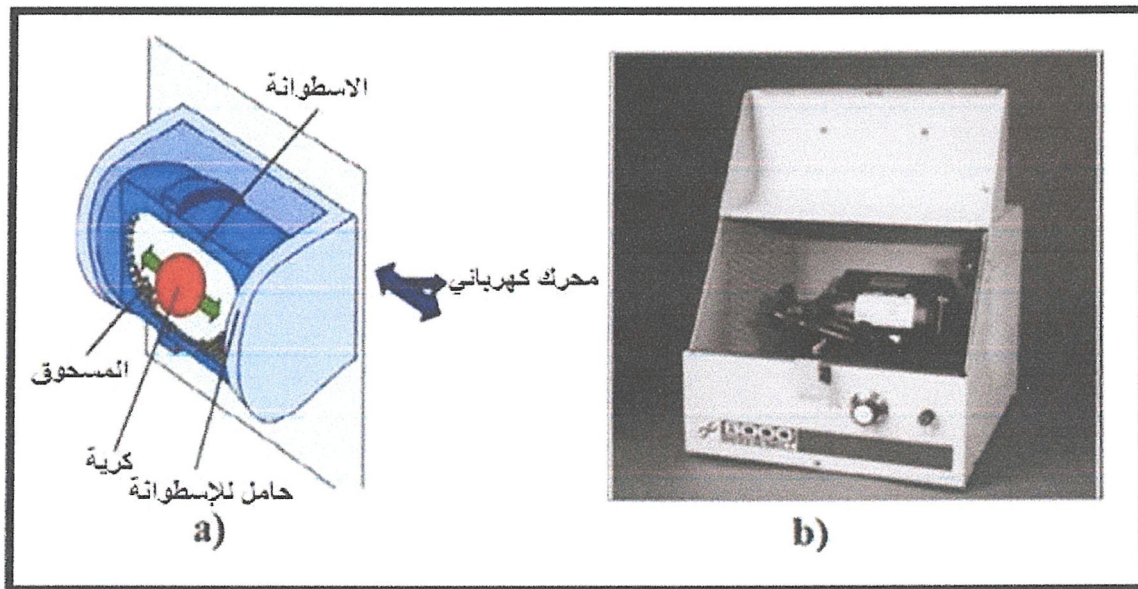
تتكون من صندوق في وضعية عمودية، ومحور إثارة للكرات توجد عليه قضبان عمودية، ويتم فيها الطحن عن طريق تصادم الكرات بالمسحوق [12]، تستخدم لتركيب كمية كبيرة من المسحوق، وكذلك للطحن في الطاقات المنخفضة، الشكل (3-II) يعطي النموذج ومبدأ التشغيل لهذه الطاحونة [13].



الشكل (3-II): يوضح رسم تخطيطي لمطحنة الإستنزاف a: مبدأ التشغيل، b: نموذج S-1 [11].

II-3-2-2- طاحونة إهتزازية:

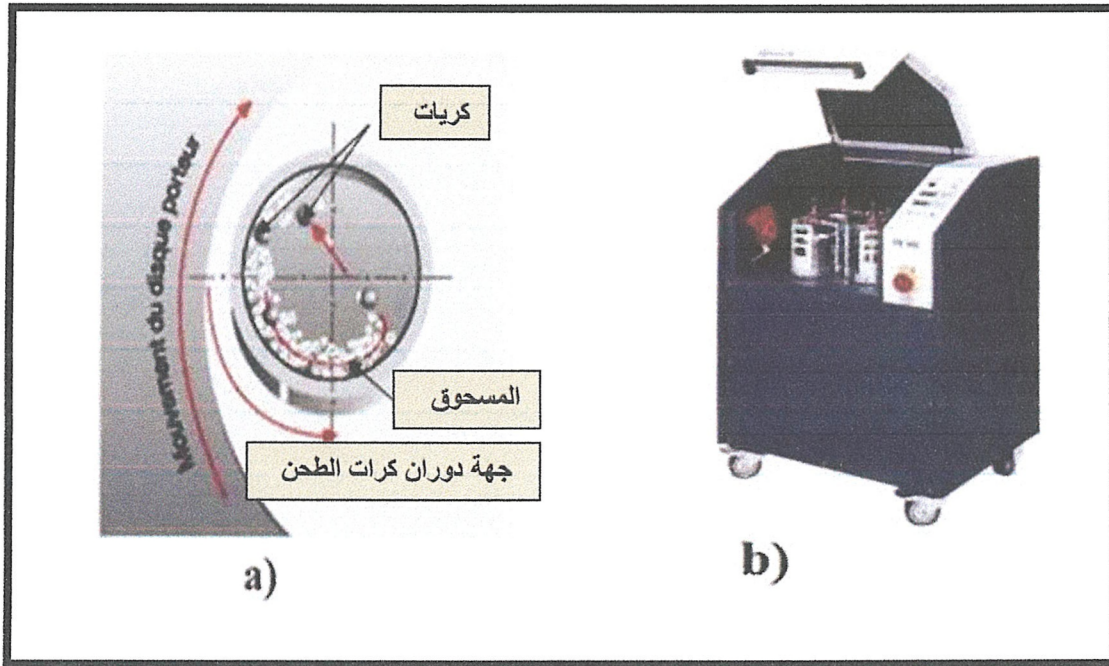
الطاحونة الإهتزازية تعتمد في مبدأ عملها على حركة إهتزازية قوية التردد بقيمة (20 Hz)، وتحتوي هذه الطاحونة على الأسطوانة الحاوية للمسحوق المراد طحنه وكريات الطحن، وقد تحتوي من 2 إلى 40 كرية، ويتم فيها عملية الطحن عن طريق الصدمات للكرات فيم بينها وبين جدار الأسطوانة والكرات، وتعالج كمية من المسحوق قدرها (10 غ)، وهي الطاحونة الأكثر شيوعا وتدعى بمطحنة الكرة (SPEX 8000)، والشكل (4-II) يبين مبدأ عمل الطاحونة والنموذج المعتمد [12].



الشكل (4-II): مطحنة إهتزازية: a) مبدأ التشغيل، b) نموذج SPEX 8000 [11].

II-3-2-3- الطاحونة الكوكبية:

يكمن مبدأ عمل هذه الطاحونة في دوران صفيحة حول نفسها في الإتجاه المعاكس لإتجاه دوران كريات الطحن، وجميع هذه الحركات تحدث إحتكاك للكرات فيما بينها وبين الكرات والجدار الأمامي، وبالتالي تعرض المساحيق إلى إنكسارات وصددمات حسب حالات ردود الفعل بين المساحيق المراد طحنها والمواد المكونة لجدار الطاحونة والكرات، ومن الأشياء الممكن إعتماؤها لتجنب تلف الطاحونة، من الأفضل إستخدام جدار الطاحونة والكرات من نفس الطبيعة لطحن المواد، الشكل (II-5) يوضح الطريقة المعتمدة في عمل هذه الطاحونة ومبدأ تشغيلها [14].



الشكل (II-5): يوضح المطحنة الكوكبية: (a) مبدأ التشغيل، (b) نموذج PM400 [11].

II-3-3- جو الطحن:

يعد قيد من قيود الطحن الميكانيكي، ويكمن خطره في التلوث المحاط بجو الطاحونة أو جسيمات المادة التي يمكن أن تقتلع من أدوات الطحن (الكرات ، جدار الطاحونة) أثناء التصادمات، لمنع ردود الفعل مثل الأكسدة الناتجة، تستخدم أدوات ذات طبيعة مماثلة لخلائط الطحن، ويجب أن تكون العلبة الاسطوانية محكمة الغلق وتحت جو غير تفاعلي مكون من الغازات الخاملة (Ar أو He) أو تحت فراغ عالي، لكن بعض عمليات الطحن تتم في جو غازي غير محايد ($O_2; N_2; H_2 \dots etc$)، ويفعل تفاعل المادة مع هذا الغاز يسمى الطحن تفاعلي [15,16].

II-3-4- درجة حرارة الطحن:

خلال الطحن يتعرض المسحوق لضغوط قص عالية والنتيجة هي إرتفاع درجة الحرارة في مستوى التأثير، هذا الإرتفاع في درجة الحرارة يمكن أن يكون كبير، بفضل بعض التحولات الحرارية، وذلك ناتج عن درجة الحرارة المحلية بالإضافة إلى متوسط درجة حرارة أدوات الطحن، التي تعتمد أساسا في الطاحونة المستخدمة وإعدادات الطحن، ومن الصعب جدا قياس درجة الحرارة المحلية خلال الطحن، ومع ذلك يمكن تقديرها بإستخدام نماذج خاصة بقياس درجة الحرارة [17-19]، بحيث تم التوصل إلى قياس أعلى درجة حرارة خلال طحن خليط من نوع Ni-Zr والتي تقدر بـ (180C°) [20].

II-3-5- شدة الطحن:

كانت تقاس شدة الطحن بفضل دراسات سابقة من خلال نوعين من المطاحن المجهزة لكي تضبط الشدة في حالة الطحن عبر الصدمات فقط، أما في حالة الطحن عبر الإحتكاك فقط تكون حركية النظام أكثر تعقيدا لقياس الشدة، ويتعلق الأمر بطاحونتين كوكبية (pulveristte5، "pulveristte7")، والتي تم تغيير اسمها G5، G7 [17]، ومن ناحية أخرى بالطاحونة الإهتزازية العمودية "la pulerisette" التي سوف يطلق عليها اسم "p0"، ولذلك قد تم تعديل طفيف من خلال أمور منها، أن تكون متصلة بمرفقات الكترونية من أجل السيطرة على جميع الإعدادات اللازمة، و حساب شدة الطحن [18].

II-3-6- وقت الطحن :

وقت الطحن هو معيار مهم جدا ، بحيث يتم تعينه في حالة ظهور الأطوار خلال هذه عملية التي يتم فيها الإنكسار والإلتحام لجزيئات خليط المسحوق، وعند الوصول إلى نهاية العملية، تتشكل كل الأطوار القريبة من هذا الخليط إنطلاقا من مساحيق البداية وبهذا يكون قد إنتهى وقت الطحن [11].

II-4- الأشعة السينية:

تعد تقنية إنعراج الأشعة السينية من التقنيات الأكثر إستعمالا لدراسة البنية البلورية للمواد الصلبة.

II-4-1- تاريخ إكتشاف الأشعة السينية:

اكتشف العالم الفيزيائي الألماني ويلهلم رونتجن الأشعة السينية في عام 1895م، وبعد ذلك قام بإجراء تجارب عليها وتوصل إلى معظم خصائصها، ولقد أحدث هذا الإكتشاف تساؤلا بين العلماء ولدى الجمهور، وفي خلال بضعة أشهر بدأ الأطباء في إستخدام الأشعة السينية لفحص العظام المكسورة [21].

في عام 1896م قام المخترع الأمريكي توماس أديسون بتطوير الكاشف الفلوري، بهدف استخدامه لرؤية صور الأشعة السينية، وخلال سبعة عشر عاما التالية قام العلماء والمخترعون بتحسين أداء أنبوبة الأشعة السينية.

في عام 1913م إبتكر الفيزيائي الأمريكي وليم كوليدج طريقة لرفع كفاءة أنبوبة الأشعة السينية، وأنبوبة الأشعة السينية الحديثة هي في الأساس النوع الذي طوره كوليدج [22].

في السبعينيات من القرن العشرين بدأ اختصاصيو الأشعة في استخدام عمليات جديدة لتسجيل صور الأشعة السينية، وتسمى إحدى هذه الطرق التصوير الإشعاعي الجاف، وتقوم بتسجيل الصورة على لوح من اللدائن الشفافة بدلا من الفيلم الضوئي، ويتميز التصوير الإشعاعي الجاف بأنه أقل تكلفة ويتطلب تعريضا للأشعة السينية أقل مما كان عليه في العملية القديمة، وفي عملية أخرى تسمى التصوير الرقمي، وتستخدم الكاشفات لقياس الأشعة السينية التي تمر خلال الجسم، وترسل هذه المعلومات إلى الحاسوب الذي يقوم بتحويل البيانات إلى صورة تنقل لتعرض على شاشة الجهاز، ويتم تخزين الصورة على قرص مغناطيسي، ويستخدم التصوير الرقمي في مسح التصوير المقطعي الحاسوبي وهو آلة أشعة سينية تعطي صوراً مقطعية لجسم المريض، ويطلق مسح التصوير المقطعي الحاسوبي حزمة من الأشعة السينية في دقة الخط المرسوم بقلم الرصاص، خلال الجسم من زوايا مختلفة، وتقيس الكواشف الأشعة التي تمر خلال الجسم، ويقوم الحاسوب بتحويل الصور الكثيرة من الواجهات المختلفة إلى صورة مقطعية واحدة، ويساعد مسح التصوير المقطعي الحاسوبي الأطباء على رؤية صور تفصيلية للأعضاء المختلفة والأنسجة بتحسين فائق [21,22].

يتراوح الطول الموجي للأشعة السينية 0.1A° كحد أدنى للأشعة جاما 100A° كحد أقصى للموجات فوق بنفسجية وينظر هذا المدى تراوح طاقتها من 0.1keV إلى 100keV ، تحسب طاقة الفوتون من الأشعة السينية بوحدة eV و طول موجي بوحدة A° كما في العلاقة التالية [21].

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1\text{-II})$$

$$E = \frac{12400}{\lambda} \quad (2\text{-II})$$

حيث: ($1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{joule}$)

$$(c = 3 \times 10^8 \text{m/s})$$

$$(h = 6,626 \times 10^{-34} \text{j.s})$$

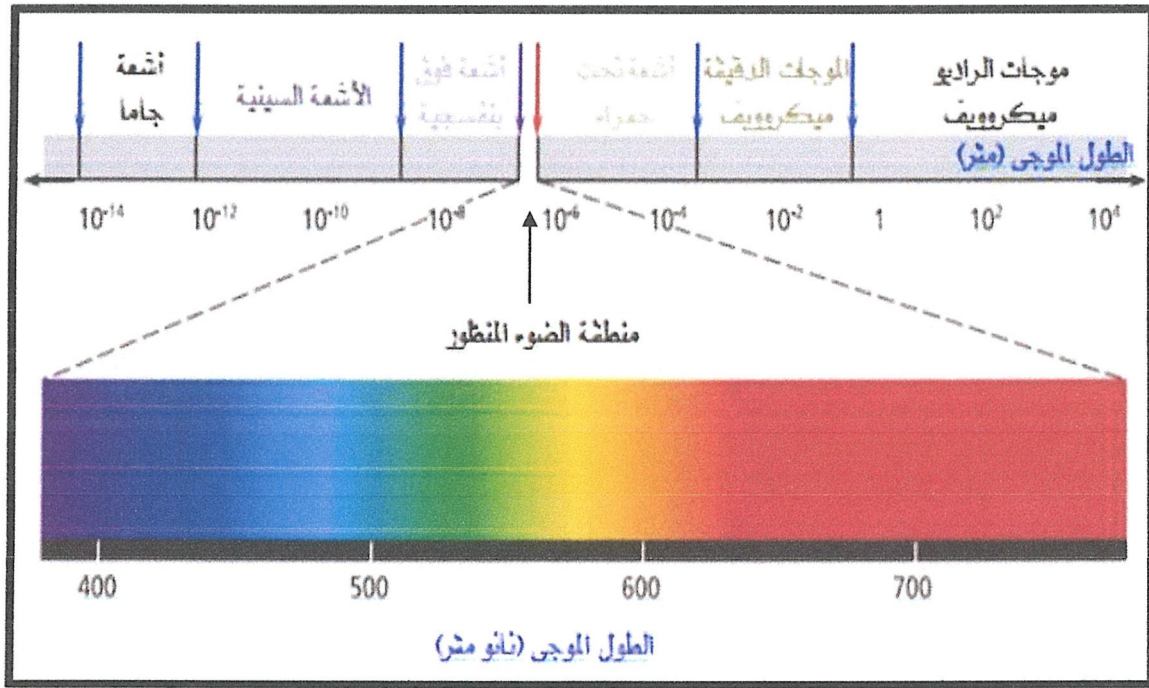
II-4-2- ماهية الأشعة السينية :

تعد هذه الأشعة جزءا من الأشعة الكهرومغناطيسية، وتنطلق الأشعة السينية في الفراغ بسرعة تقرب من سرعة الضوء في الفراغ بصرف النظر عن طاقتها (2.99792458×10^8 متر /ثانية). وتقدر طاقة الأشعة السينية بوحدات تسمى إلكترون فولط [23].

يتراوح طول موجة الأشعة السينية الأكثر إستخداما ما بين 0.001 إلى 10 نانومتر، ومن ثم فهي تمتلك ترددات في المدى المترراوح ما بين 3×10^{16} إلى 3×10^{20} هرتز (Hz)، وعلى هذا الأساس فان طاقة الأشعة السينية تتراوح ما بين 120 إلكترون فولط (eV) إلى 1.2 مليون إلكترون فولط (eV) [22].

على الرغم من أن الأشعة السينية والضوء العادي ينطلقان بالسرعة نفسها في الفراغ ويؤثران في الألواح الفوتوغرافية (أفلام التصوير)، إلا أن الأشعة السينية غير مرئية وتتميز بقدرة عالية على المرور عبر المواد المختلفة المعتمدة للضوء مثل جسم الإنسان، والخشب وشرائح رفيعة نسبياً من المعادن كالألومنيوم والرصاص [23].

وكذلك هناك تشابه بين الأشعة السينية وأشعة جاما في خصائص كثيرة، وتطابقهما في مدى محدود من التردد والطاقة، فإن الاختلاف الجوهرى بينهما يتمثل بالمنشأ، حيث أن الأشعة السينية تنشأ خارج نواة الذرة، ولذلك تسمى أشعة ذرية، وأما أشعة جاما فتنشأ داخل نواة الذرة، ولذلك تسمى أشعة نووية، أو أشعة ذرية باعتبار أن النواة جزء من الذرة الشكل (6-II) يبين المجال الموجي للأشعة السينية [13].



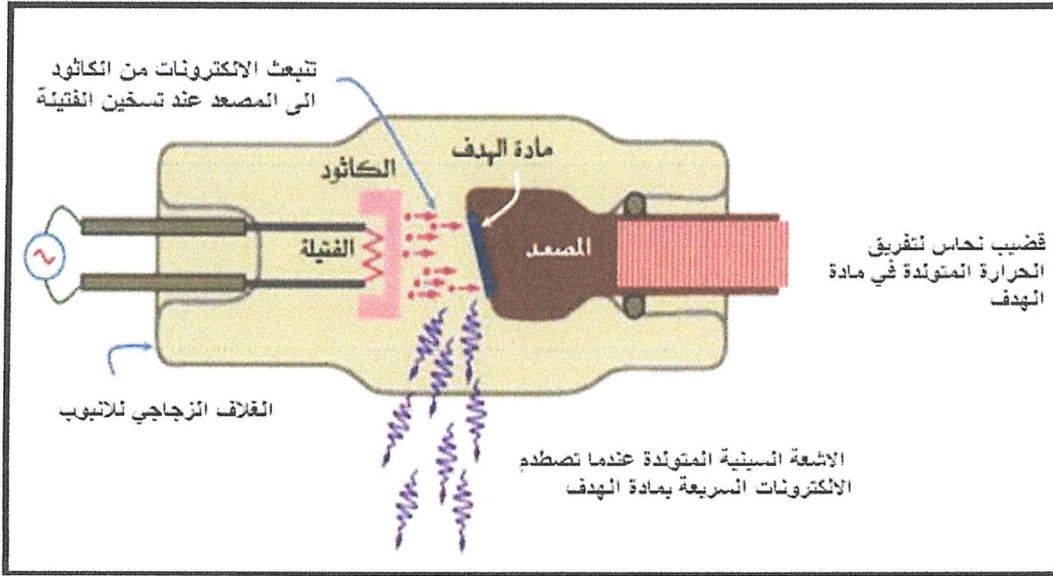
الشكل (6-II): الطيف الكهرومغناطيسي وموقع الأشعة السينية منه [24].

II-4-3- مصدر إنتاج الأشعة السينية:

II-4-3-1- أنبوب الأشعة السينية:

أنابيب الأشعة السينية إما أن تكون محكمة الغلق، وإما أن تكون متصلة بمضخة على نحو مستمر، لحفظ الضغط الداخلي عند قيمة معينة، ويمكن التعرف على المكونات الأساسية لأنابيب الأشعة السينية بالإطلاع على ما تضمنه الشكل (7-II)، ويلاحظ أن الأجزاء الرئيسية تتمثل بغلاف زجاجي محكم الغلق، مصنوع عادة من زجاج خاص يحتوي دائرة الكاثود والمصعد، وذلك تحت ضغط منخفض جداً (أقل من 0.01)

مليمتري زئبقي (mmHg)، مع العلم أن الضغط الجوي العادي يكافئ 760 ميليومتري زئبقي (mmHg)، ودائرة الكاثود تتضمن فتيلة مغلقة بقناع الكاثود (الفتيلة عبارة عن سلك رفيع جدا من مادة تتمتع بدرجة انصهار عالية حتى لا تتلف بسرعة مع ارتفاع درجة حرارتها)، وأما المصعد فيتضمن مادة الهدف في مواجهة الكاثود، يضاف إلى ذلك ضرورة وجود مصدر مستمر للطاقة الكهربائية بسبب فرق جهد كهربائي كبير بين طرفي الأنبوب أثناء التشغيل، بشرط أن يكون المصعد موجبا بالنسبة للكاثود، فرق الجهد الكهربائي يصل إلى عشرات الآلاف من الفولت (V) [25].



الشكل (II-7): رسم توضيحي مبسط للأنبوب الأشعة السينية ذات المصعد الثابت، والفتيلة الساخنة [22].

II-4-3-2- مبدأ عمل أنبوب الأشعة السينية:

عند تسخين الفتيلة ينطلق منها فيض من الإلكترونات ذات طاقة حركة صغيرة، وتكتسب هذه الإلكترونات طاقة كبيرة جدا بسبب تعرضها لفرق جهد كهربائي أثناء إنطلاقها تجاه الهدف ويسمى سيل الإلكترونات المسرعة بتيار الأنبوب، وعند اصطدام الإلكترونات المعجلة بمادة الهدف تنتج الأشعة السينية حيث تنطلق من مادة الهدف إلى جميع الاتجاهات تقريبا، لذلك تستعمل المحزمات لتقييد اتجاهات الأشعة السينية الناتجة نحو اتجاه محدد، ومن ثم تشكيل حزمة من أشعة متوازية يمكن استخدامها في تطبيقات مفيدة مختلفة، ولكي تعمل أنابيب الأشعة السينية بكفاءة عالية لابد أن يكون ضغط الهواء داخل الغلاف الزجاجي منخفض جدا (تفريغ الهواء عال جدا)، وذلك لمنع الإلكترونات المعجلة من التصادم والتفاعل مع ذرات الهواء بالأنبوب، ومن ثم تفقد جزءا من طاقتها التي تستخدم للحصول على الأشعة بالكثافة المطلوبة، كما أن تفريغ الهواء من الأنبوب يحفظ الفتيلة الساخنة من تغير كفاءة سطحها بسبب الأكسدة، ومن ثم تنقص كثافة فيض الإلكترونات المنبعثة من سطح الفتيلة [25,26].

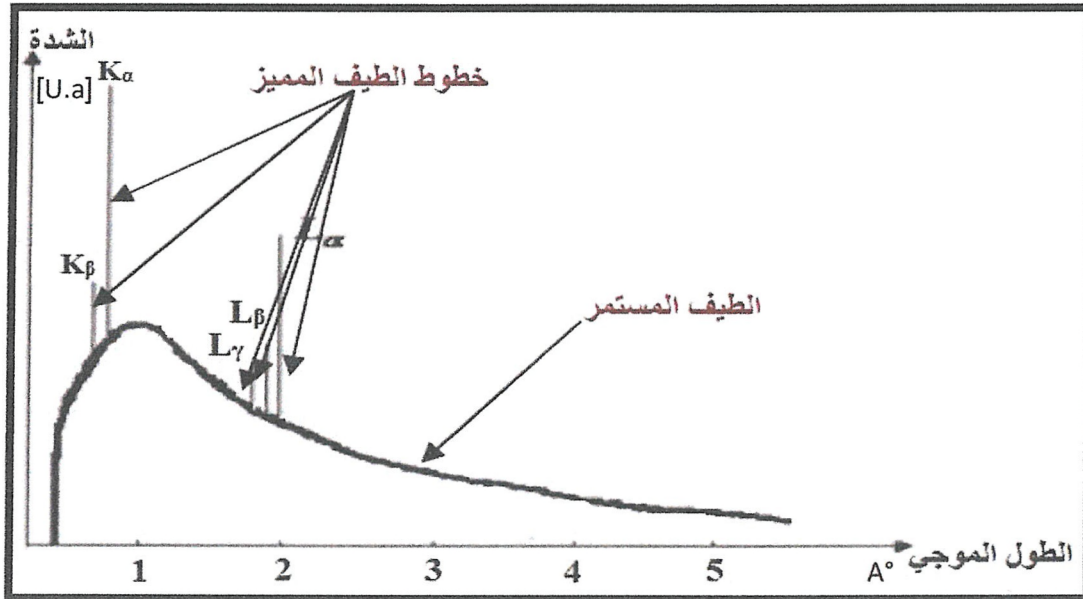
II-4-4- الخصاص الرئيسية للأشعة السينية:

تتصف الأشعة السينية بالعديد من الخواص نذكر منها:

- تخترق المواد السميكة و حسب شدة و الطول الموجي الأشعة السينية.
- تسير بخطوط مستقيمة.
- تؤثر كيميائيا على المستحلبات التصويرية و لذلك تستخدم أفلام التصوير في الكشف عن باطن الأجسام و عيوب المعادن بعد تعرضها للأشعة السينية.
- تأين الغازات التي تمر خلالها.
- لا تتحرف الأشعة السينية بواسطة العدسات أو الموشور على الرغم من إمكانية حيودها عند مرورها خلال فتحة صغيرة.
- تتولد الأشعة السينية عند اصطدام الأشعة الكاثودية في أنبوب التفريغ بأي جسم صلب، وتكون العناصر الثقيلة مثل البلاتين أكثر كفاءة من العناصر الخفيفة مثل الألمنيوم.
- تعتبر الأشعة السينية جزء من الأمواج الكهرومغناطيسية [27].

II-4-5- أطياف الأشعة السينية:

إن طيف الأشعة السينية يتركب من طيف مستمر معه طيف مميز و الشكل (8-II) يوضح ذلك.



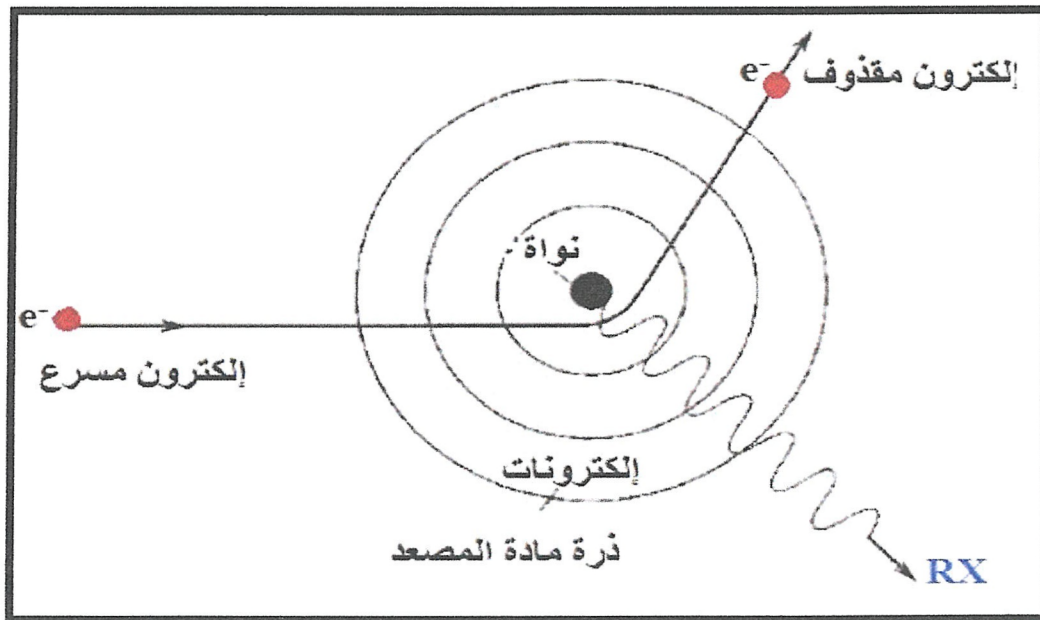
الشكل (8-II): طيف الأشعة السينية [28].

II-4-5-1- الطيف المستمر:

ينتج هذا النوع من الأشعة الكهرومغناطيسية عن تناقص سرعة الحركة المفاجئ لحزمة الإلكترونات الساقطة على مادة الهدف، وعندما يمر الإلكترون المعجل بالقرب من النواة يحدث تفاعل بين المجال الكهربائي لكليهما، فينتج عنه انحراف مفاجئ لمسار الإلكترون، وفقد جزء من طاقته بسبب تناقص تسارع الحركة، وهو ما يسمى بعملية الفرملة انظر الشكل (II-9)، وال طاقة التي يفقدها الإلكترون تنتشر في الفراغ بواسطة المجالات الكهرومغناطيسية، أي في شكل موجات كهرومغناطيسية طبقا لنظرية ماكسويل العامة للإشعاع الكهرومغناطيسي [26].

قد يتناقص تسارع الإلكترون الواحد أكثر من مرة على طول مساره في مادة الهدف وكل تفاعل من هذا النوع قد ينتج عنه فقدان جزء من طاقة الإلكترون أو كلها، ومن ثم فإن الفوتونات الناتجة قد تملك أي مقدار من الطاقة حتى قيمة عظمى تساوي الطاقة الأصلية للإلكترون المعجل أي أن طاقة الأشعة السينية الناتجة تكون متصلة ومحصورة في مدى معين ولذلك سميت بالأشعة السينية المستمرة، ويعتمد اتجاه انبعاث الفوتون على طاقة الإلكترون أيضا [26].

كلما زادت طاقة الإلكترون يصبح اتجاه انبعاث الفوتون أقرب إلى اتجاه الإلكترون المسرع قبل التأثير بالمجال الكهربائي لبروتونات النواة، لذلك عندما تبلغ طاقة الإلكترون عدة ملايين من الإلكترون فولط، كما يحدث في مسرعات الجسيمات، تقصف الإلكترونات المسرعة مادة الهدف من جانب واحد فتنبعث الأشعة السينية على الجانب الآخر، أما في أنابيب الأشعة السينية منخفضة الجهد الكهربائي نسبيا، فتنتقل الأشعة السينية الناتجة في جانب الهدف نفسه، وتكون عادة عمودية على اتجاه شعاع الإلكترونات المسرعة القادمة من الكاثود، أما الإنقطاع المفاجئ للطيف المستمر عند الأطوال الموجية الصغيرة، فهو راجع إلى التحول الكامل لطاقة الإلكترون الساقط إلى فوتون من فوتونات الأشعة السينية المنبعثة انظر الشكل (II-9) [24].

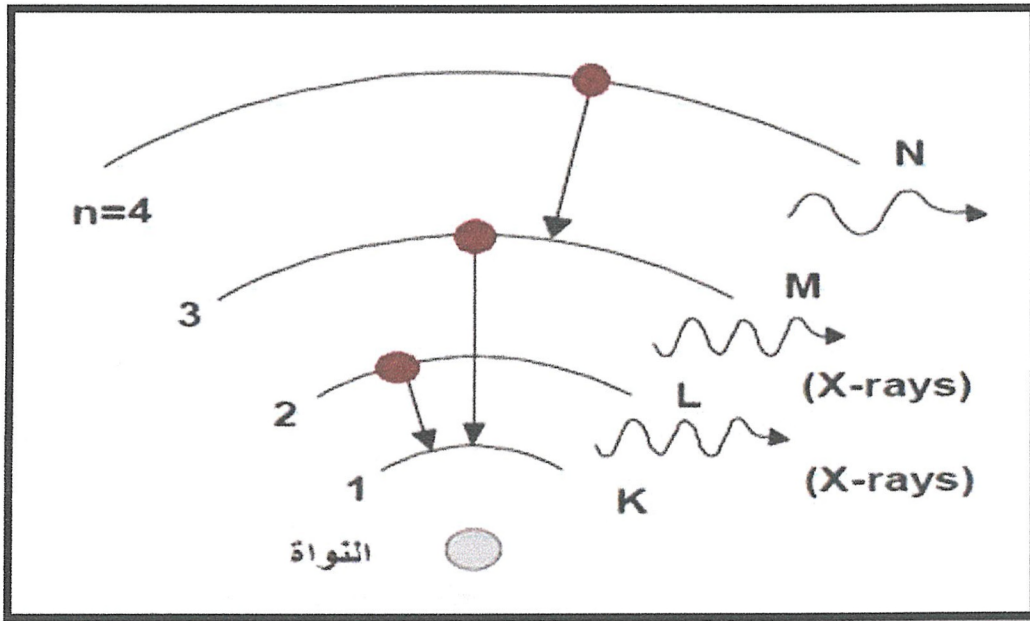


الشكل (II-9): رسم توضيحي لطيف مستمر [29].

حيث إن كفاءة الأنبوبة في إنتاج إشعاع مستمر (أبيض) تعتمد على العدد الذري لمادة المصعد، لذا يستخدم عادة مصعد من العناصر التي يكون عددها الذري (Z) كبير و يطبق عليه جهد كهربائي مرتفع [24].

II-4-5-2- الطيف المميز:

يطلق عليه أيضا الطيف الخطي و هو مميّز لمادة المصعد، حيث أن الإلكترونات تترتب في المدارات (K، L، M، N) طبقا للعدد الكمي الرئيسي (n=1، 2، 3، 4... etc)، الإلكترونات المسرعة التي تصف مادة الهدف لا تعاني كلها من تناقص الحركة نتيجة لاقترابها من انويه الذرات، ولكن جزءا من هذه الإلكترونات يصطدم بالإلكترونات في المدارات القريبة من انويه الذرات، و جزءا من هذه الإلكترونات يصطدم الكترونات في مداراتها الى خارج الذرة، ومن ثم تتأين الذرات، في حين تنقص طاقة كل الكترون من الإلكترونات الاصلية المسرعة بمقدار ما فقده في التصادم وهو يساوي ما اكتسبه الإلكترون الخارج من الطاقة، وجزء من هذه الطاقة يفقده الإلكترون الخارج في التغلب على ارتباطه بنواة الذرة، ويتحرك بالجزء المتبقي من الطاقة بعيدا عن الذرة، تاركا فجوة في المدار الذي كان يشغله، وبمجرد تكوين فجوة في المدار، ينزل احد الإلكترونات من المدارات الخارجية البعيدة عن النواة ليملا المكان الشاغر انظر الشكل (II-10) [30].



الشكل (II-10): أشعة سينية متولدة بواسطة إنتقالات الإلكترونات بين المدارات الداخلية [31].

يفقد الإلكترون النازل أثناء انتقاله جزءا من طاقته، ليناسب مع ما يملكه من طاقة في الموضع الجديد، في حين أن الطاقة التي فقدها تنتشر في شكل إشعاع كهرومغناطيسي تختلف طاقته من عنصر لآخر، لذلك تدعى الأشعة المميزة [30].

طاقة الأشعة السينية المميزة تكون دائما في مدى طاقة الأشعة السينية المستمرة، ويرجع السبب في ذلك أن الإلكترونات الأولية المسرعة تمتلك نفس الطاقة، وقد تفاعلت بطريقتين مختلفتين مع ذرات مادة الهدف لإنتاج نوعي الأشعة، لذلك تزداد كثافة الأشعة عند طاقات (أطوال موجية) محددة للفوتونات المنبعثة، تلك الطاقات تكافئ الفرق بين طاقة المدارات الداخلية القريبة من انويه ذرات مادة الهدف والتي تختلف من عنصر إلى آخر [30].

إن الطول الموجي للأشعة السينية المنتجة يتغير بتغير نوع مادة الهدف المستخدم في أنابيب توليد الأشعة السينية [32]، و الجدول التالي يعطي بعض الأطوال الموجية للخطوط المميزة.

الجدول (1-II): الأطوال الموجية للخطوط K المميزة للمواد المستعملة في أنابيب RX [33].

العناصر	$K_{\alpha 1}$ (A°)	$K_{\alpha 2}$ (A°)	$K_{\beta 1}$ (A°)	$K_{\beta 2}$ (A°)
Ag	0.55941	0.56380	0.56084	0.49707
Mo	0.70930	0.71359	0.71073	0.63229
Cu	1.54056	1.54439	1.54184	1.39222
Ni	1.65791	1.66175	1.65919	1.540014
Co	1.78897	1.79285	1.79026	1.62079
Fe	1.93604	1.93998	1.93998	1.75661
Cr	2.28970	2.29361	2.29100	2.08487

II-4-6- إنعراج الأشعة السينية:

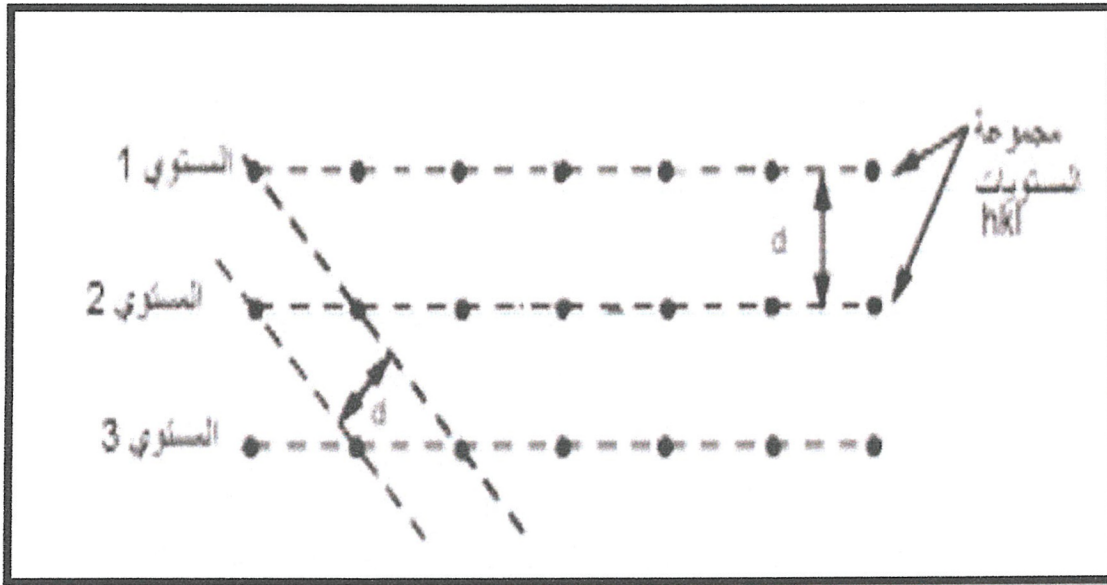
من المعلوم انه بإمكان اي شخص رؤية الاشياء عن طريق الضوء المرئي والعين المجردة، اذا ما دعت الحاجة إلى التعرف إلى كيفية ترتيب ذرات المادة، او ايوناتها او جزيئاتها في البلورات، فذلك يحتاج إلى ضوء ذي طول موجي قصير للغاية، عموما المادة عبارة عن جسم متعدد البلورات مكونة من عدد كبير من البلورات الاحادية، هو عبارة عن تراص منتظم من الذرات، يمكن وصف هذا التراص بمجموعة من المستويات البلورية معرفة بمسافات شبكية (d_{hkl}) حيث (hkl) قرائن ميلر، تقاس هذه المسافة عن طريق انعراج الاشعة السينية بواسطة براغ [34].

II-4-6-1- مفهوم الإنعراج:

الانعراج هو ظاهرة خاصة بتداخل الموجات حين تشتتها ابسط طريقة للتداخل هي طريقة محززة الانعراج وهي عبارة عن زجاج املس يضعون فيها خطوط من معدن النحاس حيث تنفذ منها الموجات الضوئية وتكون المسافات مقدارها d وهي عرض الفتحة التي ينفذ من خلالها الاشعاع شرط أن يكون عرض الفتحة مساوي للطول الموجي، فإذا كانت الموجات المتداخلة متفقة في الطور او كان الفرق في الطور يساوي مرة أو مرتين أو 3 مرات من الطول الموجي فان التداخل بناء ويعطي نقطة مضيئة، وإذا كان غير ذلك فالتداخل هدام ويعطي نقطة مظلمة [35].

II-4-6-2- المستويات الشبكية :

إن الذرات تنظم في البلورة على ثلاثة اتجاهات، يطلق على هذا التنظيم بالشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الاخيرة على انها التوزيع المنتظم للذرات او الجزيئات او الايونات، وتتمثل على شكل مستويات متوازية ومتباعدة ومتساوية وتسمى بالمستويات الشبكية والشكل (II-11) يوضح ذلك، هناك عدة طرق يمكن من خلالها اختيار المستويات الشبكية، وكل طريقة تشكل فيها ما يسمى عائلة مستويات وتسمى المسافة الفاصلة بين مستويات نفس العائلة بالمسافة الشبكية [33].



الشكل (II-11): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية [33].

II-4-6-3- قانون براغ :

تعتمد طريقة انعراج الأشعة السينية التي تسمح بتحديد بنية مادة ما وطرق تبلورها على مبدأ أساسي يدعى قانون براغ، الذي يمكن من خلاله تبيان موضع الحزم المنعرجة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط، حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات، ووجد أن الأشعة المنعرجة

توجد فقط في مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخلا بناء، ويمكن التعبير عليه بالعلاقة التالية [35]:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (3-II)$$

حيث:

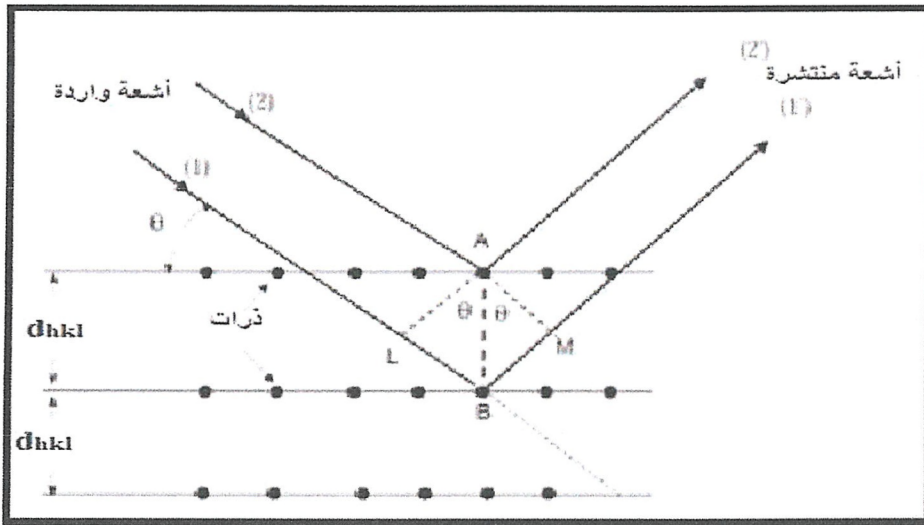
n : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس .

θ : زاوية سقوط الأشعة .

λ : طول الموجة .

النتيجة المهمة المباشرة لمعادلة براغ هي أن تكون المتباينة $\lambda \leq 2d$ شرطا أساسيا لحدوث انعكاسات براغ وهذا ما يوضح عدم ملائمة الضوء العادي لدراسة التركيب البلوري [35].

من قانون براغ نستخرج المسافة الشبكية d_{hkl} لكل مستوي، وبالتالي نحسب مختلف ثوابت الشبكة (a.b.c) ، ومن ثم تحديد الزمر الفضائية، حيث انه كلما قمنا بتغيير اتجاه البلورة بالنسبة لحزمة الأشعة السينية الساقطة (الواردة) كلما تمكنا من قياس المزيد من المسافات الشبكية d_{hkl} كما هو موضح في الشكل (12-II) [36].



الشكل (12-II): مخطط يوضح انعكاس الأشعة السينية عبر عائلة المستويات ضمن شرط براق [37].

II-4-7- الطرق التجريبية لانعراج الأشعة السينية:

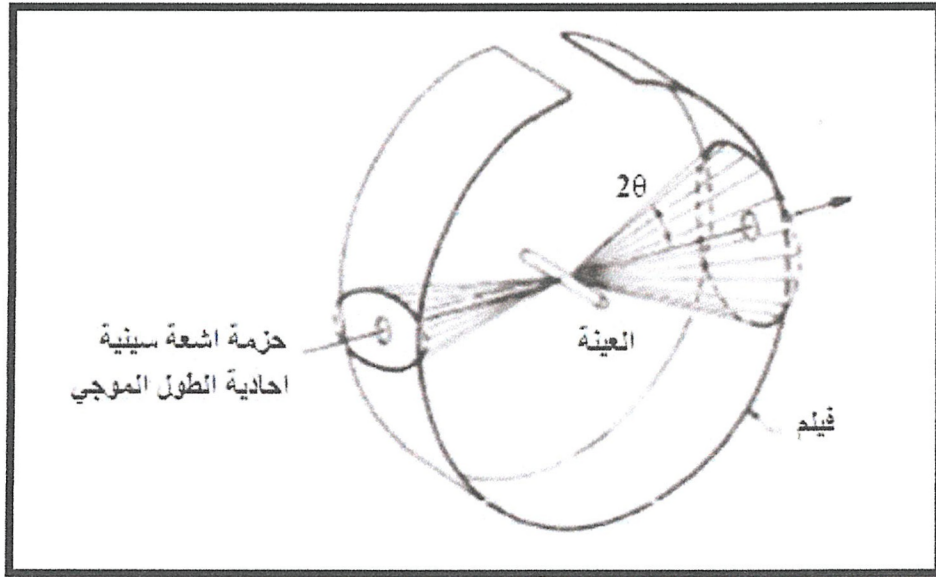
تتعدد الطرق التجريبية لانعراج الأشعة حسب طبيعة وشكل المادة المدروسة .

II-4-7-1- الإنعراج من المساحيق:

بعض المواد يصعب وجودها على هيئة بلورات احادية وان كانت مواد متبلورة بل توجد على هيئة مسحوق، هذا الأخير عبارة عن بلورات صغيرة الحجم جدا تكون حبيبات المسحوق، ونتحصل عليها عن طريق طحن المادة حتى يصير حجم الحبيبات اقل ما يمكن حتى تكون منها عينة لتصوير الانعراج، حيث تستخدم آليتين أساسيتين لإيجاد مخطط الانعراج الاولي تعرف بالية ديبياي - شرر إما الثانية جهاز الانعراج الالي من المساحيق لكن المبدأ واحد في كلاهما [28،38].

II-4-7-1-1- طريقة ديبياي- شيرر:

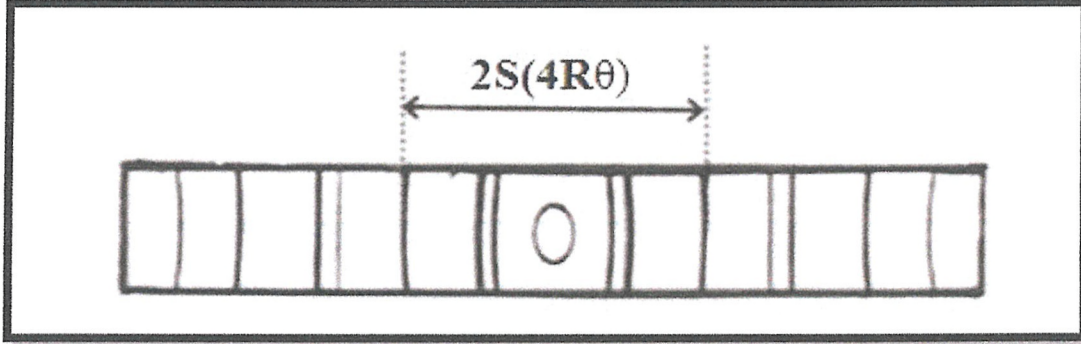
في هذه الآلية يتم تسجيل طيف الانعراج على فيلم حساس يتمثل في شريط يوضع داخل غرفة تسمى ديبياي-شيرر، حيث توضع العينة على محور الكاميرا ويتم توجيه الشعاع الساقط عموديا على المسحوق، فتشكل الاشعة المنعكسة من المستوي (hkl) مخروط يقطع شريحة الفيلم في خطوط بنصف زاوية 2θ ، فإذا أخذنا بعين الاعتبار الانعراج من قبل عائلات من المستويات فالنتيجة هي سلسلة من المخاريط تتقاسم نفس القمة ويكون شكل الانعراج كما هو موضح في الشكل (II-13) [28،38].



الشكل (II-13): يوضح آلية الإنعراج لـ (ديبياي- شيرر) [39].

اما عند بسط الشريحة يكون شكل الانعراج على شكل حلقات كما هو موضح في الشكل (II-14)، حيث يتكون كل نصف قرص على الفيلم الحساس من عدد كبير من النقاط صادرة من بلورة منفردة ولكن النقاط تقع متقاربة من بعضها البعض حتى انها تبدو كخط متصل، ومن قياس موقع اي خط على الفيلم يمكن تعيين قيمة θ وبمعرفة قيمة طول موجة الاشعة λ يمكن حساب المسافة البينية لهذه المستويات التي صنعت خط فإن كان

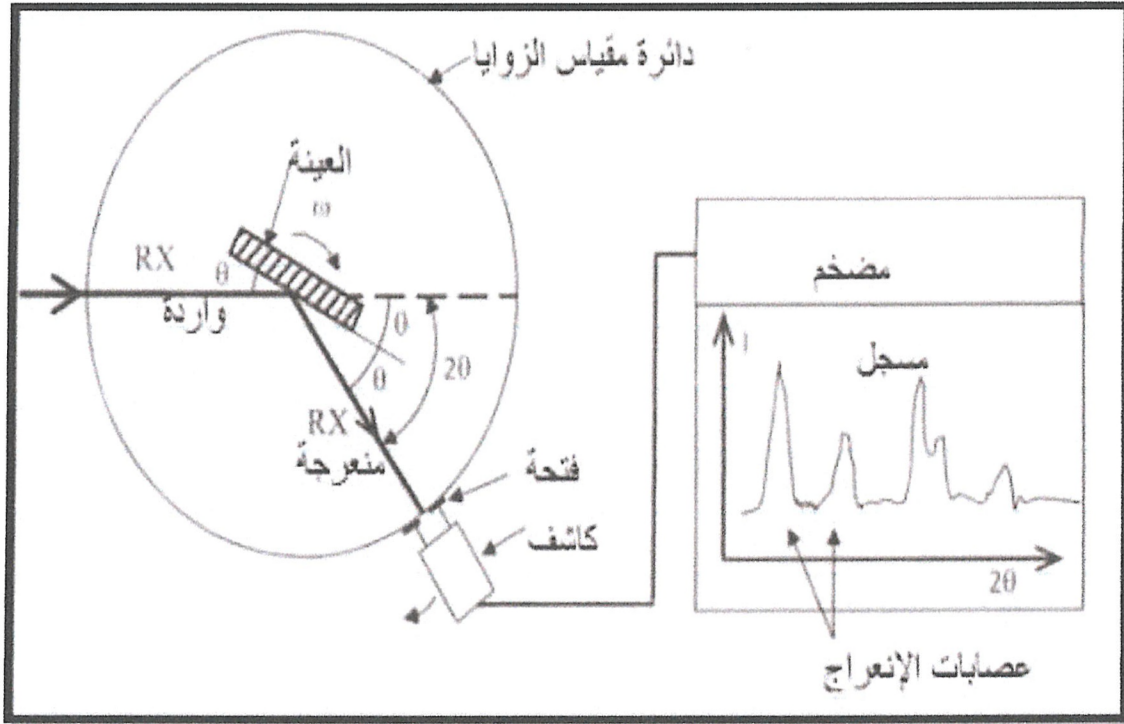
R هو نصف قطر الفيلم، $2S$ هي المسافة بين خطين متماثلين على الفيلم $\frac{S}{R} = 2\theta$ ، كما موضح في الشكل [39].



الشكل (II-14): يوضح شكل الحلقات المتحصل عليه بعد الإنعراج في طريقة ديباي-شيرر [39].

II-4-7-1-2- جهاز الإنعراج الآلي:

صمم هذا الجهاز لي عمل وفقا لطريقة ديباي وشيرر باستثناء العداد المتحرك الذي يحل محل شريحة الفيلم حيث يتألف الجهاز من انبوبة توليد الاشعة السينية احادية الطول الموجي، كذلك حامل العينة الذي يكون على شكل شريحة مستوية يمكنها ان تدور، بالإضافة إلى كاشف الاشعة السينية، ومقياس مدرج لتحديد الزوايا كما هو موضح في الشكل (II-15)، فعند خروج الاشعة من المصدر تسقط على العينة ثم تنعكس لتكون اشعة منعرجة تلتقي في بؤرة عند فتحة خاصة لتجميع الاشعة فيقوم الكاشف الذي يكون وضعه الزاوي 2θ بالتقاطها ، بحيث يكون دوران العداد مصحوبا اليا بدوران العينة بزواية θ وهذا يضمن ان تكون زاويتا السقوط على العينة المستوية والانعكاس منها متساويتين دائما، وهو النظام الضروري للاحتفاظ بشرط التركيز ، وذلك حتى يتسنى قياس شدة الانعكاسات الضعيفة [28].



الشكل (II-15): مخطط وظيفي لجهاز الإنعراج الآلي من المسحوق [33].

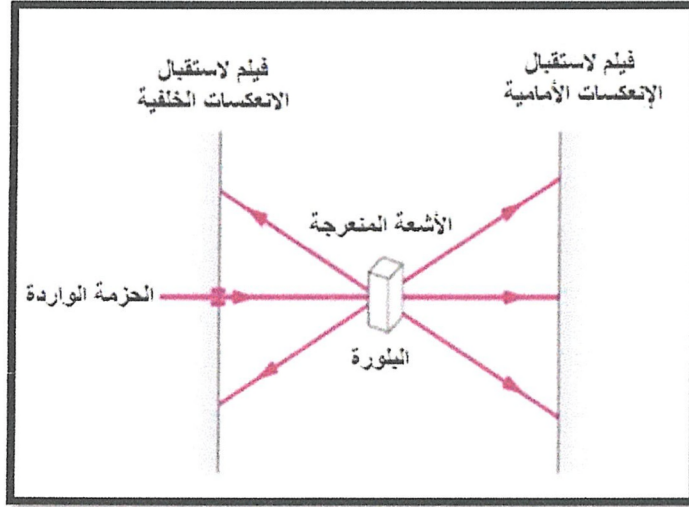
II-2-7-4-2- الإنعراج من البلورة الأحادية :

يقصد بالبلورة الأحادية هي البلورة التي ينتظم فيها ترتيب الذرات في الفضاء بحيث تشكل نمطا هندسيا دوريا لا يعاني انقطاع على كامل أجزاء المادة (لا تحوي حدود حبيبية)

إما انعراج الأشعة السينية من البلورات الأحادية فهو إحدى الطرق العملية الرئيسية لتحديد التركيب البلوري والجزئي، وتشمل عددا من التقنيات باستخدام دوران البلورة وتسجيل شكل الانعراج بواسطة أفلام فوتوغرافية أو غونيو مترية بها عدادات لقياس شدة الأشعة وتجميع البيانات [40,41].

II-2-7-4-1- طريقة فون لاوي:

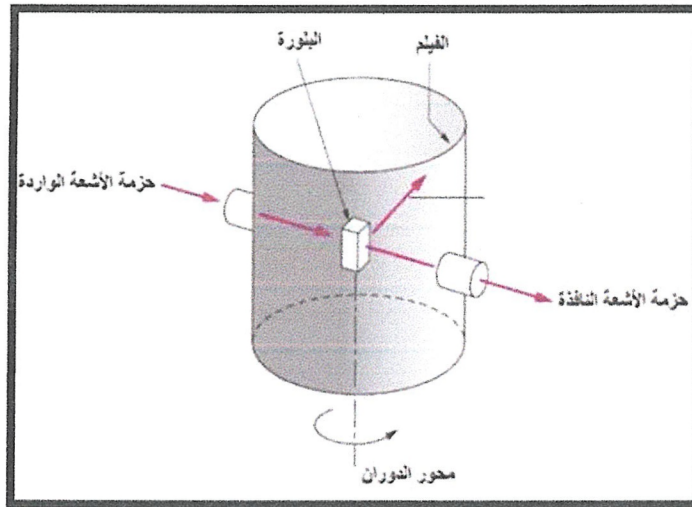
في هذه الطريقة تسقط حزمة من الأشعة السينية المستمرة (متعدد الطول الموجي) على مجموعة من الثقوب، تقع على خط مستقيم فتخرج منها على هيئة حزمة ضيقة كما تنعكس هذه الحزمة على بلورة أحادية قد لا تزيد أبعادها على مليمتر واحد، ويوضع الفيلم مستويا داخل حامل لاستقبال الأشعة الحائدة وهذا الحامل يمكن إن يوضع خلف البلورة (بلورة أحادية ثابتة) أو أمامها، فون لاوي تستخدم غالبا في الكشف عن الاتجاهات البلورية وتوضيح تماثل بلورة بالنسبة للأشعة الساقطة الشكل (II-16) يوضح ذلك [40,41].



الشكل (II-16): رسم توضيحي لتجربة فون لاوي [42].

II-4-7-2-2- طريقة البلورة الدوارة:

في هذه الطريقة تدور بلورة أحادية حول محورها داخل فيلم اسطواناني، حيث يكون محور الدوران عمودي على حزمة الأشعة X وحيدة اللون ذات الطول الموجي λ ، الشكل (II-17)، إن دوران البلورة يؤدي إلى تغيير الزاوية بين المستويات البلورية وحزمة الأشعة الواردة مما يجعل من الممكن وجود بعض القيم لزاوية الانعراج θ التي تحقق قانون براغ [43].

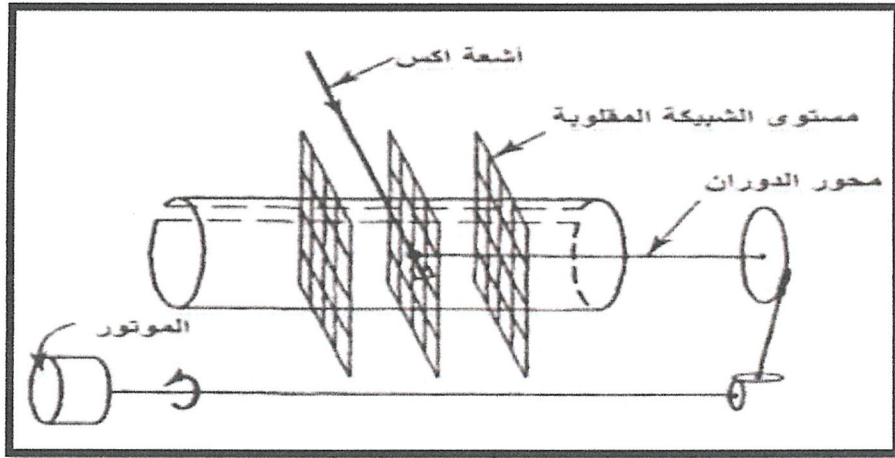


الشكل (II-17): رسم توضيحي لتجربة البلورة الدوارة [41].

II-4-7-2-3- طريقة الأفلام المتحركة:

طريقة الفيلم المتحرك الموضحة في الشكل (II-18) تعود إلى هايزنبرغ وهي تختلف عن طريق البلورة الدوارة في إن تجميع الانعكاسات يتم في نفس الوقت لمستوي واحد فقط من النقاط، حيث تستخدم حواجز اسطوانية توضح بحيث تحجز كل الانعكاسات الصادرة من البلورة الا التي تقع على سطح مخروط واحد وهي التي تكون خطأ واحد على فيلم البلورة الدوارة حيث تنتشر على فيلم فوتوغرافي يوضح على حامل اسطواني يتحرك بسرعة منتظمة موازيا لمحور البلورة.

يتم تجميع الانعكاسات على الفيلم اثناء دوران البلورة بزواوية 180° و تحريك حامل الفيلم بحيث تكون حركة البلورة والفيلم متقاربة ومتزامنة، وعلى هذا فان جميع الانعكاسات التي تقع على سطح مخروط واحد اي المكونة لخط على فيلم البلورة الدوارة تنتشر على سطح الفيلم كله [28].



الشكل (II-18): تركيب تجريبي يوضح كاميرا هايزنبرغ [28].

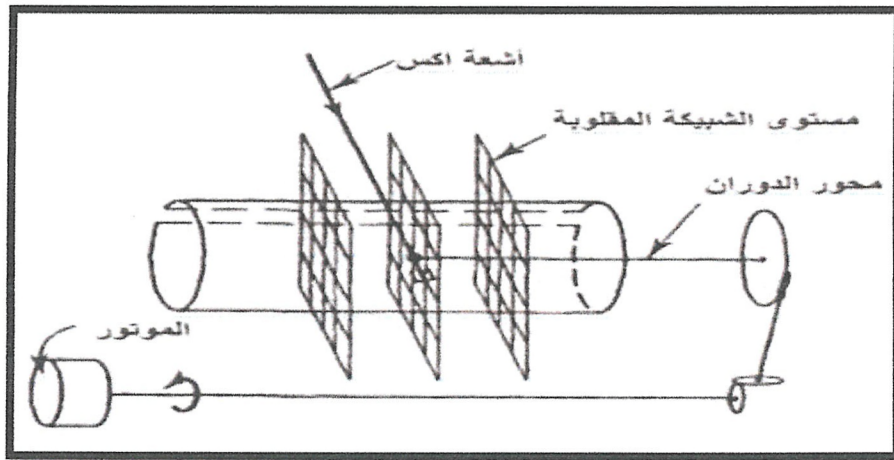
II-5- طريقة ريدفالد:

طريقة ريدفالد تأخذ بعين الاعتبار كل الطيف المقاس، ودقة الطريقة تظهر في اعادة انتاج الطيف التجريبي، لملائمة النموذج يجب الاخذ بعين الاعتبار جميع العوامل التي تؤثر على طيف الانعراج ومنها تجريبية وأخرى تخص العينة (مثل ثوابت الشبكة)، وبهذا الاسلوب وخلال عملية التدقيق سينشأ تفاعل بين المعارف الخاصة بالبنية وعملية تحليل هيئة توزيع الشدة الفردية الناتجة من قانون براغ والتي تتداخل جزئياً [44]

II-4-7-2-3- طريقة الأفلام المتحركة:

طريقة الفيلم المتحرك الموضحة في الشكل (II-18) تعود إلى هايزنبرغ وهي تختلف عن طريق البلورة الدوارة في إن جميع الانعكاسات يتم في نفس الوقت لمستوي واحد فقط من النقاط، حيث تستخدم حواجز اسطوانية توضح بحيث تحجز كل الانعكاسات الصادرة من البلورة الا التي تقع على سطح مخروط واحد وهي التي تكون خطا واحد على فيلم البلورة الدوارة حيث تنتشر على فيلم فوتوغرافي يوضح على حامل اسطواني يتحرك بسرعة منتظمة موازيا لمحور البلورة.

يتم تجميع الانعكاسات على الفيلم اثناء دوران البلورة بزواية 180° و تحريك حامل الفيلم بحيث تكون حركة البلورة والفيلم متقاربة ومتزامنة، وعلى هذا فان جميع الانعكاسات التي تقع على سطح مخروط واحد اي المكونة لخط على فيلم البلورة الدوارة تنتشر على سطح الفيلم كله [28].



الشكل (II-18): تركيب تجريبي يوضح كاميرا هايزنبرغ [28].

II-5- طريقة ريدفالد:

طريقة ريدفالد تأخذ بعين الاعتبار كل الطيف المقاس، ودقة الطريقة تظهر في اعادة انتاج الطيف التجريبي، لملائمة النموذج يجب الاخذ بعين الاعتبار جميع العوامل التي تؤثر على طيف الانعراج ومنها تجريبية وأخرى تخص العينة (مثل ثوابت الشبكة)، وبهذا الاسلوب وخلال عملية التدقيق سينشأ تفاعل بين المعارف الخاصة بالبنية وعملية تحليل هيئة توزيع الشدة الفردية الناتجة من قانون براغ والتي تتداخل جزئيا [44]

II-5-1- وصف طريقة ريدفالد:

II-5-1-1- أصل هيئة الإنعراج :

طرق معالجة نتائج انعراج المساحيق تعتمد اساسا على طرق تدقيق حسابية لتحديد (ثوابت الشبكة ، مسافات ، وزوايا الروابط، حجم الحبيبات)، لا يتم تحليل السابق دون معرفة سابقة لمشاركة كل من العوامل السابقة وتأثيرها على شكل الطيف المحصل عليه تجريبيا $h(x)$ ، لان هذا الأخير مركب من طيفين لهما طبيعة مختلفة، $f(x)$: يمثل العيوب الشبكية و $g(x)$: الدالة الخاصة بالجهاز، ويعبر عن حل $h(x)$ بالعلاقة [44]:

$$h(x)=f(x).g(x)=\int_{-\infty}^{+\infty} f(y).g(x-y)dy \quad (4-II)$$

أي أن x و y يعرفان الاحداثيات الزاوية لكل نقطة من نقاط الطيف (2θ).

II-5-1-1-1- مصدر $g(x)$:

مصادر اخطاء الاجهزة تختلف من تقنية إلى أخرى، الدالة $g(x)$ هي محصلة الاخطاء الهندسية (مثل تباعد الحزمة، عدم استقامة النظام الضوئي...)، أو فيزيائية مثل اثار اصطدام العينة [44].

يجب الاشارة هنا أن $g(x)$ تتعلق بزاوية براغ، وتغير عرض نصف الارتفاع FWHM لخطوط الانعراج حيث FWHM يعرف عموما بعلاقة كاجليوني [44].

$$FWHM^2 = Utg^2\theta + vtg\theta + w \quad (5-II)$$

. ثوابت: w, v, u

من جهة اخرى فان $g(x)$ يمكن الحصول عليها عندما يكون لدينا عينة متبلورة بشكل جيد وبدون عيوب.

II-5-1-1-2- مصدر $f(x)$:

عند استعمال اجهزة عالية الدقة، سنلاحظ في معظم الاحيان أن شكل و عرض خطوط الحيود لا تتوافق مع حالة الجهاز المقاسة باستعمال عتبة مرجعية، هذا التعريض مصدره اساسا :

- التعريض الناتج من المجالات المتوافقة:

في هذه الحالة نقاط الشبكة المعكوسة لا تمثل بدالة ديراك، وتحليل هذا التعريض من طرف شيرر يعطى [45]:

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{T \cos \theta} \quad (6-II)$$

حيث T: هو سمك المجال التوافقي .

K: ثابت يقارب الوحدة ويسمى ثابت شيرر.

- التعريض الناتج من الاجهادات المجهرية: وهو ناتج من وجود عيوب او اجهادات خارجية أو عيوب في التركيبة الداخلية الكيميائية .

$$\Delta(2\theta) = 4\epsilon t g\theta \quad (7-II)$$

ε: التشوه النسبي.

تغير عرض الخطوط مع الزاوية هو أكثر أهمية من سابقته مع ملاحظة انه لا يمكن أن يكون لدينا التأثيرين السابقين مجتمعين في نفس العينة، فتحديد حجم الحبيبات وقيمة الاجهادات هو أمر جد صعب باستعمال معطيات الحيود لوحدها، ولهذا فقد تم إيجاد العديد من الطرق التي تعتمد على المتغيرات المركبة [46].

الطريقة القديمة كانت تعتمد على تحليل الطيف خط بخط وتحسب عرض كل خط على حدى مثل نموذج ويليامس [46]. وعلاقته :

$$\frac{1}{T} + \epsilon \frac{\sin \theta}{\lambda} = \beta \frac{\cos \theta}{\lambda} \quad (8-II)$$

الخاتمة:

تعتبر طريقة إنعراج الأشعة السينية من أهم الطرق التجريبية لتحديد البنى البلورية لمختلف المواد الصلبة بنوعها البلورة الأحادية او المسحوق الذي تم تحضيره بمزج النيكل النقي مع الفسفور الأحمر، فهي من أهم طرق التحليل في العالم، وتعتمد هذه التقنية في مبدأ إنعراجها على قانون براغ الذي أشرنا إليه آنفا وكذلك قمنا بعرض مفاهيم لهذه الطريقة بداية بالتعرف على ماهيتها ثم كيفية توليدها وأخيرا إنعراجها على المسحوق معقبن فيه بشكل غير مستفيض عن مفهوم الإنعراج وبعض الطرق التجريبية له وإستعملنا طريقة ريدفالد لتحسين الإنعراج.

مراجع الفصل الثاني

- [1] R. Ghani, et all, "Laboratoire de Magnétisme et Spectroscopie des Solides", Université de Annaba, Algeria, (2013-2014).
- [2] S. Begin-Colin, F. Wolf, G. Le Caër, J. "Phys III, Mécanosynthèse d'oxydes nanocristallins", École des Mines, 54042 Nancy Cedex, France , (1997), 473-482.
- [3] A. Guittoum, "Etude des propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des nanoparticules FeNi", thèse de doctorat, Université du Sétif, 2008.
- [4] L. Sabrina, "Propriétés structurales et spectroscopie Mössbauer des nanomatériaux Fe₈₀Ni₂₀ élaborés par mécanosynthèse", Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara- BOUMERDES, (2010/2011).
- [5] A. J. Panas, D. Panas, "DSC investigation of binary iron-nickel alloys, college of HUMANITIES, ARTS, High Temperatures-High Pressures", (2009).
- [6] K. B. Reuter, D. B. Williams and J. I. Goldstein, "Determination of the Fe-Ni phase diagram below 400°C". (1989).
- [7] R. Hamzaoui, O. Elkedim, N. Fenineche, E. Gaffet, J. Craven, "Structure and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe-10% Ni and Fe-20% Ni", (2003).
- [8] E. Jartych, J. K. Źurawicz, D. Oleszak, M. Pekala, J. Mater, "X-ray diffraction, magnetization and Mössbauer studies of nanocrystalline Fe-Ni alloys prepared by low- and high-energy ball milling", (2000).
- [9] E. Jartych, "Synthesis and characterization of goethite and goethite – hematite composite: experimental study and literature survey", (2003).
- [10] R. Koohkan, S. Sharafi, H. Shokrollahi and K. Janghorban, "Preparation of nanocrystalline Fe-Ni powders by mechanical alloying used in soft magnetic composites", (2008).

- [11] S. LAMRANI, "Propriétés structurales et spectroscopie Mössbauer des nanomatériaux Fe₈₀Ni₂₀ élaborés par mécanosynthèse", Mémoire de Magister Université M'Hamed Bougara- BOUMERDES, (2010-2011).
- [12] K. Akkouche, "Activation mécanique et mécanosynthèse mémoire de magistère", Université de Boumerdes, (2010).
- [13] C. Suryanarayana, " Mechanical alloying and milling", January (2001).
- [14] S. Lamrani, N. Maddache, "Propriétés structurales et spectroscopie Mössbauer des nanomatériaux Fe₈₀Ni₂₀ élaborés par mécanosynthèse", mémoire d'ingénieur, Université de Tizi Ouzou, (2008).
- [15] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling" , Colorado School of Mines, Golden (2008),
- [16] E. Gaffet and G. Le Caer, "Encyclopaedia of Nanoscience and Nanotechnology", edited by H. S. Nalwa, (2004),
- [17] T. H. Courtney, The physics of mechanical alloying A first report. Metall. Mater. Trans. (1990).
- [18] R. M. Davis, B. McDermott and C. C. Koch, "Alloying behaviour in nanocrystalline materials during mechanical alloying", (1998).
- [19] R. C. Schwarz and C. C. Koch, " Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and intermetallics", (1986).
- [20] K. F. Kobayashi, N. Tachibana and P. H. Shingu, J. Mater. "Microstructure of mechanically alloyed Al-In alloys", (1994).
- [21] E. Gaffet and L. Yousfi, "Crystal to Non-Equilibrium Phase Transition Induced by Ball-Milling" , (1992)
- [22] Y. Chen, Étude du couplage entre structure et ordre chimique dans les agrégats bimétalliques: vers l'établissement de diagrammes de phases à l'échelle nanométrique, Thèse de Doctorat, Université d'Orsay,(1992).
- [23] ص. عذاب، "الاشعة السينية التشخيصية"، دار الفكر للنشر و التوزيع، القاهرة مصر، (2008 م).
- [24] د. صالح محمد متولي، "الاشعة السينية الفوائد والمخاطر"، الرياض (1437هـ - 2015م).

- [25] F.M.Khan, The Physics of Radiation Therapy, chapter3, Production of x-rays, 4th edition, Lippincott & wilkins(2010)
- [26] د. صالح محمد متولي، "مقدمة في الفيزياء الحديثة، الفصل السادس الأشعة السينية الانتاج والخصائص"، الرياض، (1434 هـ - 2012م).
- [27] J.E Turner, " Atom radition and radition protection", (2007).
- [28] ع. نعيمة، م. سليمان، "علم البلورات والأشعة السينية"، دار الفكر العربي، مصر، (2005م).
- [29] F. Bruker, "Introduction to powder x-ray diffraction"،(2001).
- [30] R.A. Serway and J.W. jewett, "Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics", (2010).
- [31] م. يسري، "حيود الأشعة السينية في البلورات"، جامعة المنصورة، مصر، 2016م.
- [32] بكارة كريمة، "دراسة تأثير درجة الحرارة في المركب $Ca_{0.95}Sr_{0.05}Fe_{2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي (2014م-2015م).
- [33] س. بضياف، دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثنان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الاحمر وحيود الأشعة السينية، مذكرة ماستر ورقلة، الجزائر، (2012م).
- [34] س. تامة، "تحضير وتحديد البنية البلورية بواسطة انعراج الأشعة السينية على المسحوق للمركب $Ca_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{2.5}$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، (2013م).
- [35] الزبيدي، "الفيزياء الحديثة"، رجب 1427.
- [36] م. سليمان، أ. باشا، ش. خيرى، "سلسلة الفكر العربي لمراجع العلوم الاساسية فيزياء الجوامد"، دار الفكر العربي، القاهرة مصر، (2005م).
- [37] I.Boudraa. "Synthese et etde structurale par diffraction des rayons X desphosphates mixtes des metaux a valences II, III et V", memoir magister er chimie, universite mentouri constantine, algerie, (2010).
- [38] ا. حرابي، "دراسة الخصائص الفيزيائية والنشاط الحيوي للهيدروكسيأباتيت الطبيعي $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ "، جامعة منتوري قسنطينة، الجزائر، (2009م).
- [39] D. G. Gambini and R. Granier, "manuel pratique de radioprotection", (1997).

- [40] س. حريز بلقاسم، "تحديد البنية البلورية للمركب $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5}$ باستعمال انعراج الاشعة السينية"، مذكرة ماستر، جامعة الواد، (2013م).
- [41] م. تيكني، "المواد البلورية خواص ومفاهيم"، (2011م)
- [42] G. Michel, "Structure de mat re- atoms. Liaisons chimique et cristallographie", Paris France,  ditions Belin, (2003).
- [43] ع. ع. داخل، " تمارينات محلولة في فيزياء الجسم الصلب"، ديوان المطبوعات الجامعية، الجزائر، (1988م).
- [44] G. Caglioti, A. Paoletti & F. P. Ricci, " Analysis of Residual Stress by Diffraction using Neutron and Synchrotron", (1958).
- [45] P. Sherrer, "Inorganic Syntheses", (1918).
- [46] H. P. Klug & L. E. Alexander, Ed. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, Addison-Wesley, New York, (1974).

الفصل الثالث

الجزء التطبيقي

III-1-1- المقدمة:

إن الدراسة البنيوية لخلائط المواد المتبلورة النانومترية يصعب وجودها على هيئة بلورة أحادية، لذلك تم استخدام إنعراج الأشعة السينية على المسحوق للكشف عن الثوابت الشبكية وحجم الحبيبات بالإضافة الى نسبة تواجد كل طور من الاطوار الناتجة من المركب الابتدائي $Ni_{70}P_{30}$.

بغية تحقيق هدف الدراسة ألا وهو تقليص حجم حبيبات المركب الابتدائي الى المستوي النانوي، لابد أن تكون العينة محضرة على شكل مسحوق من هذا المركب، لنجري عليها الدراسة بواسطة إنعراج الاشعة السينية، فيتم تسجيل البيانات ثم معالجتها وعرض النتائج.

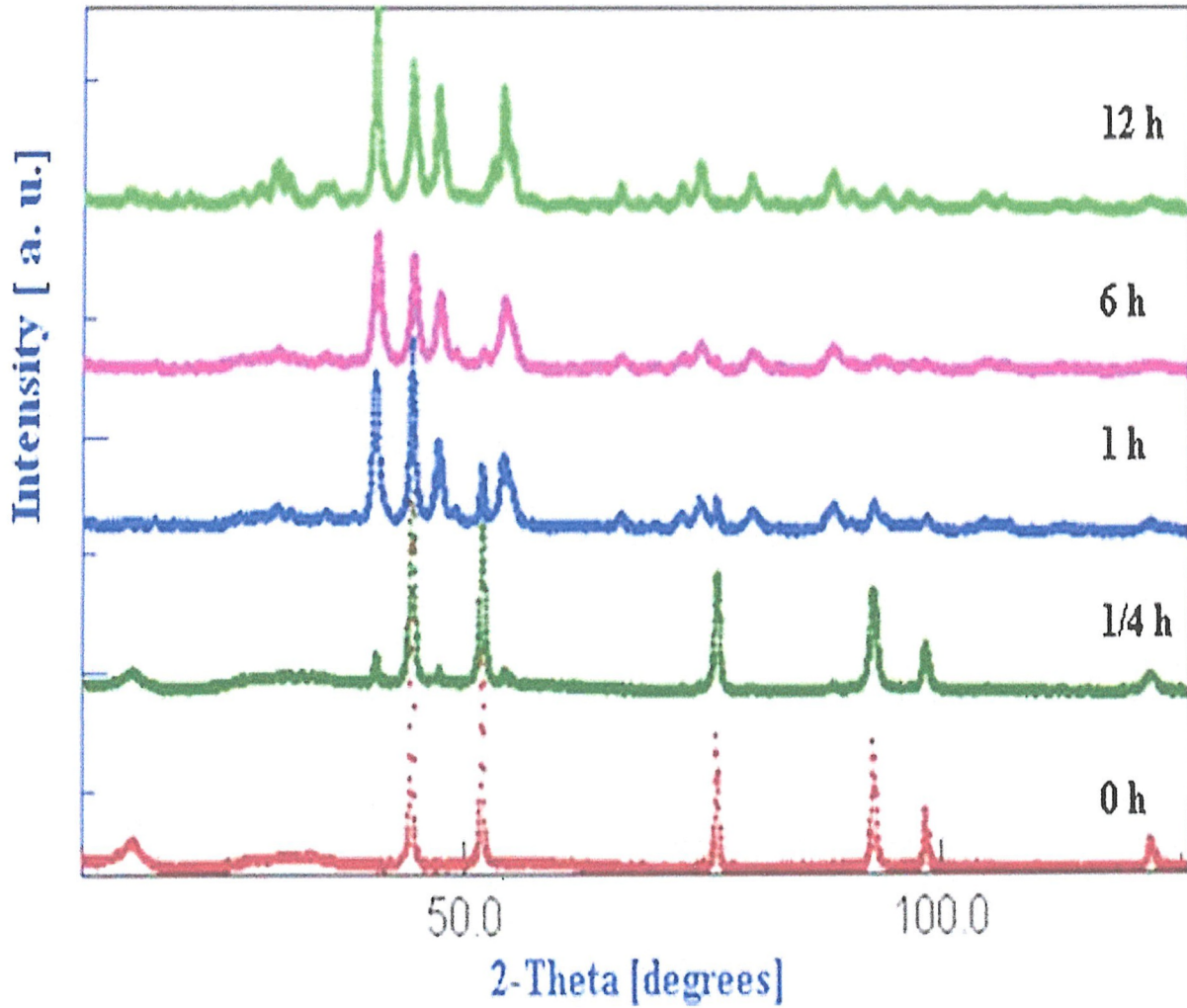
III-2- التحليل بواسطة إنعراج الأشعة السينية لخليط $Ni_{70}P_{30}$:

III-1-2- أنماط حيود الأشعة السينية:

يمثل الشكل (1-III) مخطط إنعراج الأشعة السينية للمركب $Ni_{70}P_{30}$ بدلالة زمن السحق.

من خلال هذا المخطط للإنعراج نلاحظ انه عند اللحظة الزمنية ($t=0h$) ظهور قمم إنعراج الأشعة السينية المحققة لشرط براغ لعنصر النيكل Ni فقط، أما عند اللحظة ($t=1/4h$) نلاحظ ظهور قمم إنعراج للأشعة السينية جديدة وهذا ما يدل على ظهور اطوار جديدة، عند الزيادة في زمن السحق حتى 12 ساعة نلاحظ تناقص في شدة إنعراج القمم واتساع عرضها و هذا دلالة على نقص في الحجم المتوسط للحبيبات.

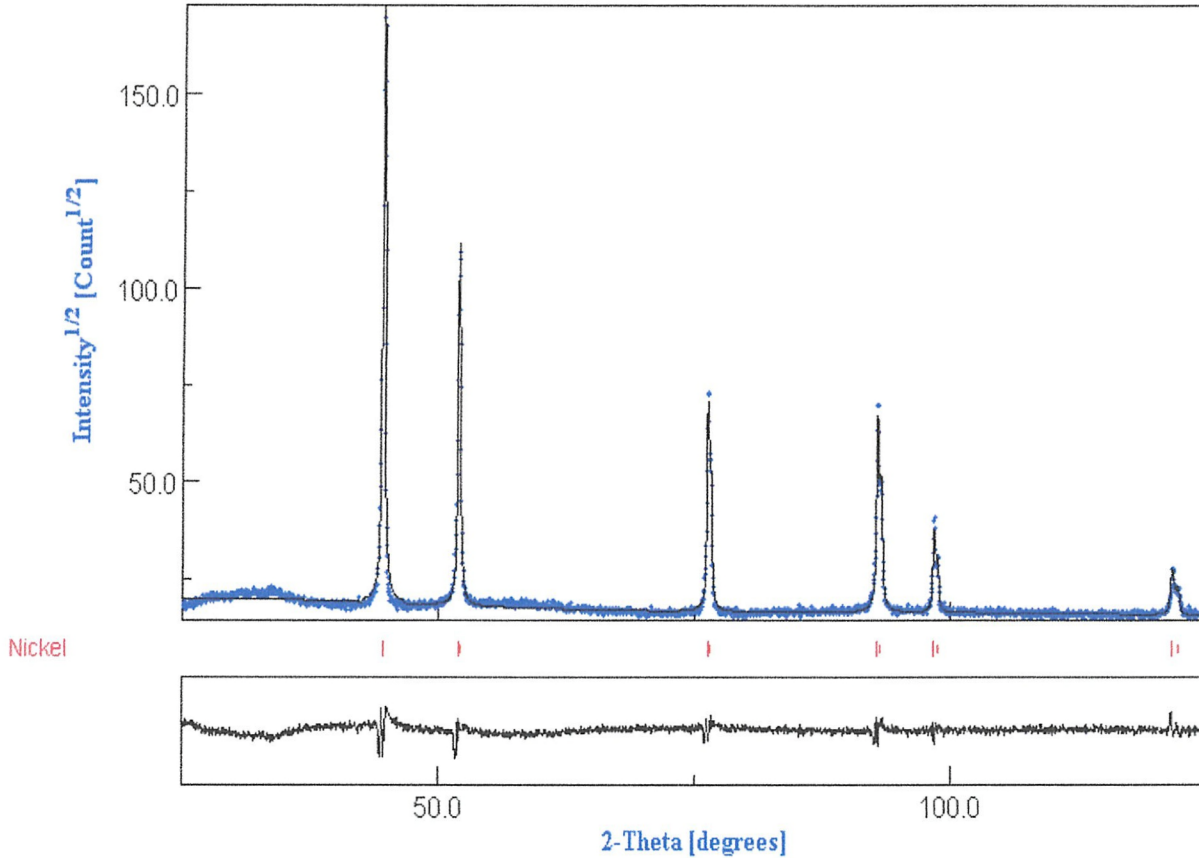
أثناء عملية الطحن جزيئات المسحوق تخضع لتشوّه بلاستيكي شديد يرافقه تشكل عيوب بلورية وهذا ما أدى إلى الزيادة في رد فعل الحالة الصلبة للمواد المتفاعلة، مما يؤدي إلى تشكيل أطوار مستقرة وغير مستقرة [1].



الشكل (1-III): مخطط تطور أنماط حيود الأشعة السينية للمركب $Ni_{70}P_{30}$ بدلالة زمن الطحن.

يمثل الشكل (2-III) مخطط إنعراج الأشعة السينية التي تم تحسينها اعتمادا على طريقة ريدفالد بدلالة زمن الطحن.

من خلال هذا المخطط نلاحظ وجود قمم إنعراج الأشعة السينية لعنصر النيكل Ni فقط الذي له بنية بلورية مكعبة ومجموعته الفضائية $Fm-3m$ ، وثابت الشبكة $a_0 = 3.5318 \text{ (Å)}$ ، نفس عدم ظهور قمم إنعراج لعنصر الفسفور P بأنه يمتلك بنية أمورية غير بلورية [2].



الشكل (2-III): تحليل مخطط انعراج الأشعة السينية للمركب الابتدائي $Ni_{70}P_{30}$ قبل بدأ عملية الطحن باستعمال برنامج MAUD.

بعد مرور 1/4h من السحق، نلاحظ ظهور قمم جديدة في مخطط الانعراج لبراغ وهذا دلالة على ظهور أطوار جديدة في المركب، الشكل (3-III).

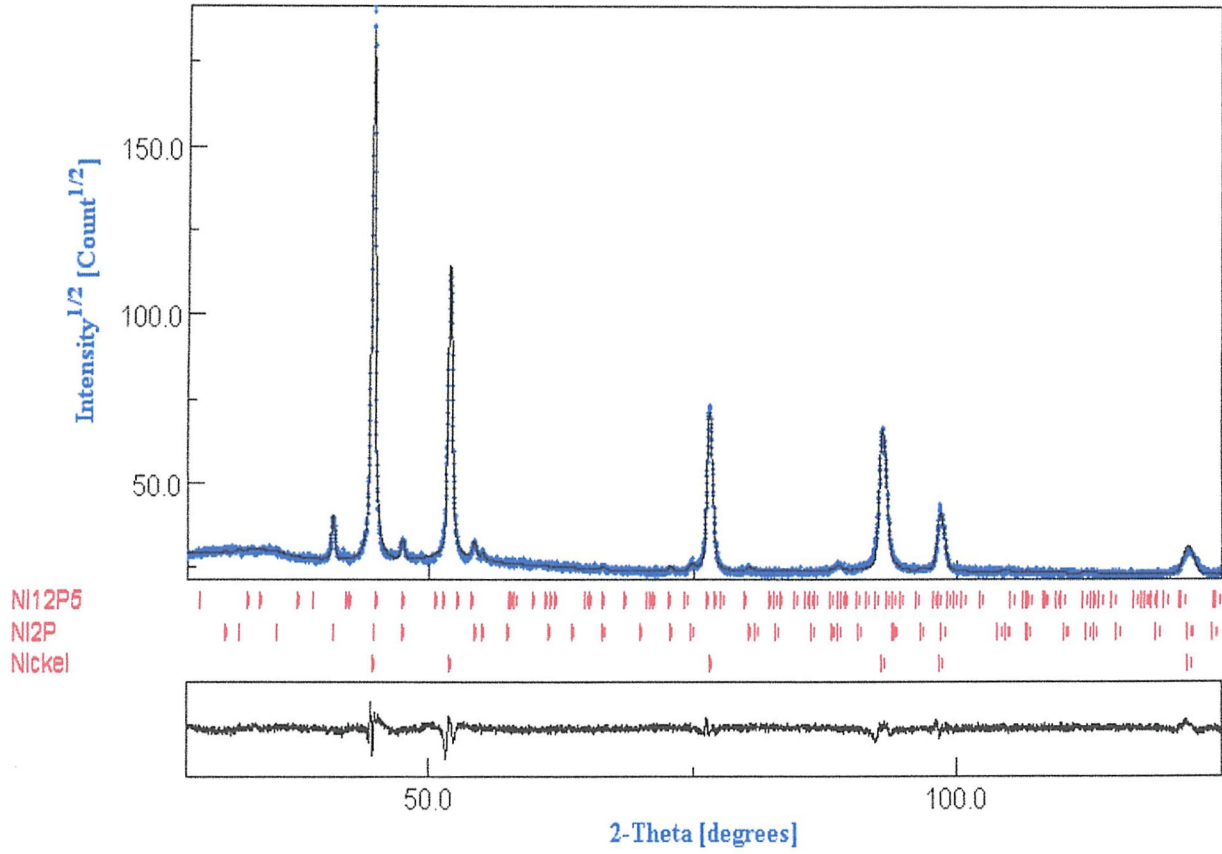
أحسن تحليل لهذا المخطط باستعمال الأطوار Ni ،

Ni_2P ذات بنية سداسية مجموعتها الفضائية $P\bar{6}2m$ وأبعاد شبكتها البلورية $a=0.5859$ nm و $c=0.3382$ nm

$Ni_{12}P_5$ ذات بنية رباعية مجموعتها الفضائية $I14/m$ وأبعاد شبكتها البلورية $a= 0.8646$ nm و $c=0.5070$ nm

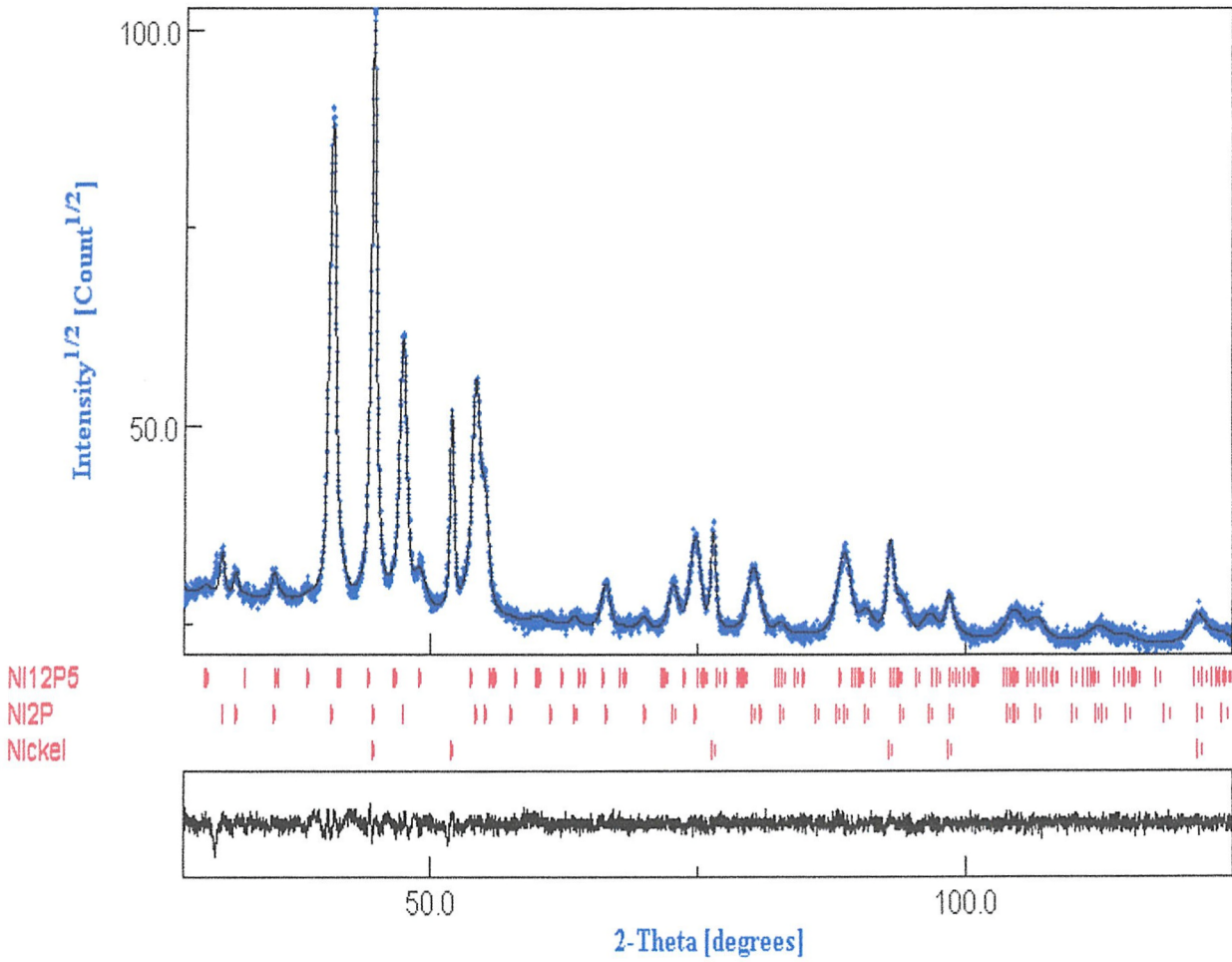
تشكل هذه الأطوار في بداية عملية السحق ناتج عن تداخل ذرات النيكل Ni في شبكة الفسفور P راجع للاختلاف في نصف القطر الذري ($R_{Ni} < R_P$) [3].

نلاحظ ان التفاعل بين Ni و P كان سريعا نسبيا هذا يدل على تغير سريع في البنية البلورية.



الشكل (3-III): تحليل مخطط إنعراج الأشعة السينية للمركب $Ni_{70}P_{30}$ بعد 1/4h من زمن السحق باستعمال برنامج MAUD.

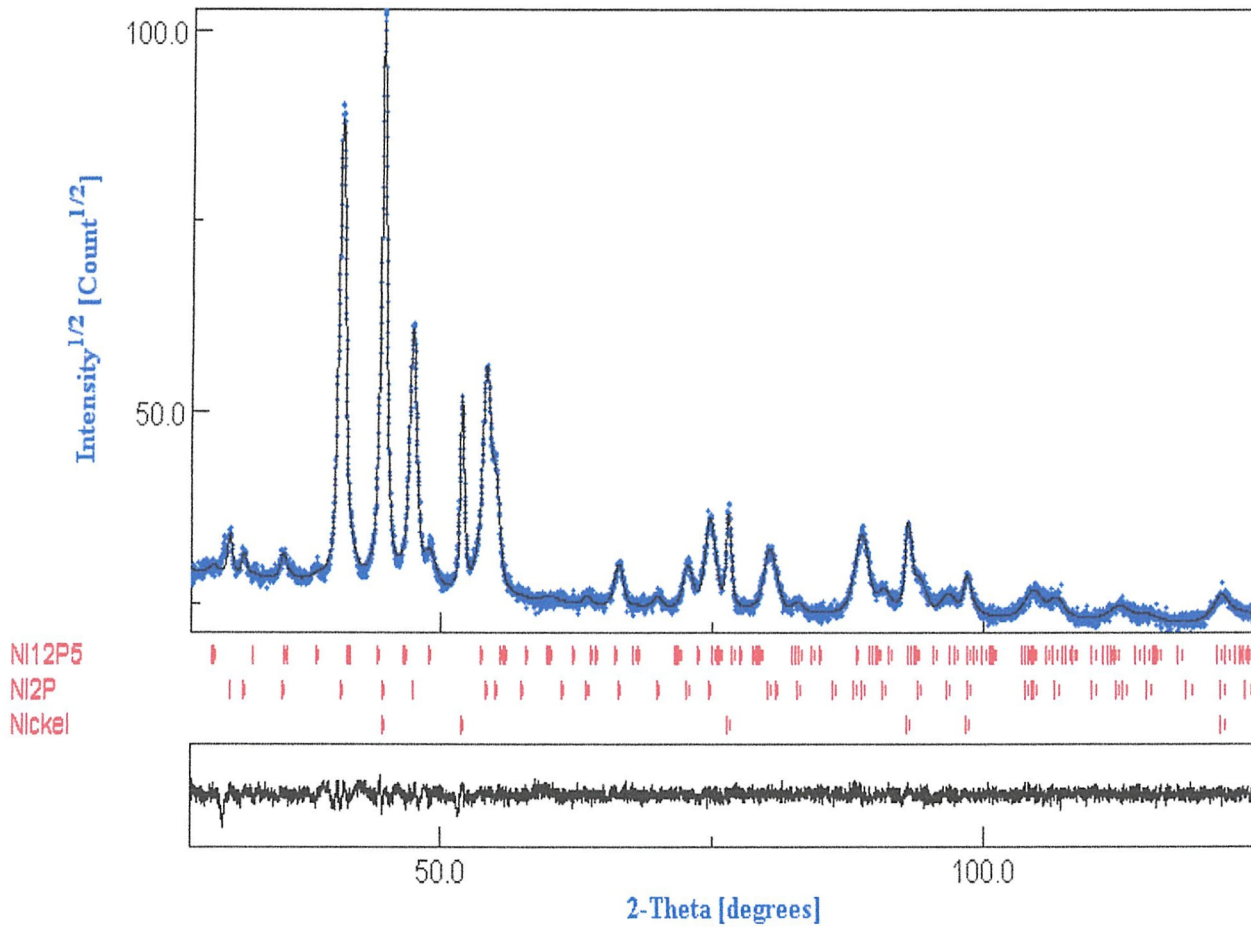
يمثل الشكل (4-III) مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد مرور 1h من زمن السحق، نلاحظ بقاء نفس الأطوار السابقة كما في حالة ربع ساعة من زمن السحق مع انخفاض في شدة قمم الانعراج واتساع عرضها، وهذا دلالة على نقصان في حجم الحبيبات وتغير ثوابت الشبكة البلورية لكل طور مع تغير في النسب الحجمية لتواجدها في الخليط.



الشكل (III-4): تحليل مخطط إنعراج الأشعة السينية للمركب $Ni_{70}P_{30}$ بعد 1h من السحق باستعمال برنامج .MAUD

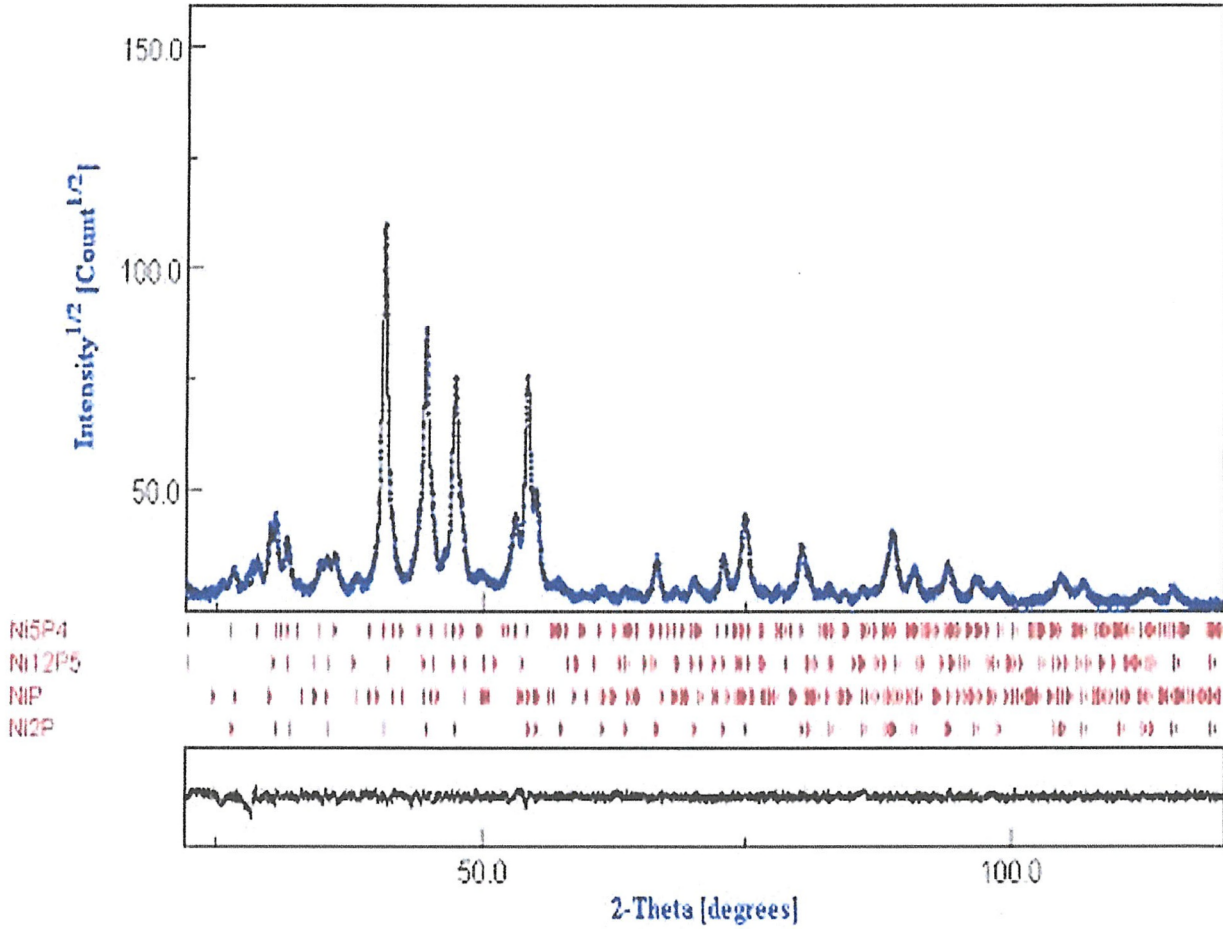
يمثل الشكل (III-5) تحليل مخطط إنعراج الأشعة السينية بعد مرور 6h من زمن السحق.

نلاحظ اختفاء قمم إنعراج الأشعة السينية لعنصر النيكل Ni وهذا ما يدل على تفاعل كلي للنيكل مع الفسفور، زيادة الانخفاض في شدة قمم الانعراج واتساع عرض هذه القمم دليل على نقصان في حجم الحبيبات كل طور.



الشكل (5-III): تحليل مخطط إنعراج الأشعة السينية للمركب $Ni_{70}P_{30}$ بعد 6h من زمن السحق باستعمال برنامج .MAUD

بعد مرور 12h من زمن السحق، نلاحظ ظهور قمم إنعراج جديدة وهذا ما يدل على تشكل أطوار جديدة بعد تحسين التحليل لمخطط إنعراج تحصلنا عليه باستعمال الأطوار: $Ni_{12}P_5$, Ni_5P_4 , NiP , Ni_2P . و هذا راجع إلى التفاعل بين الأطوار.



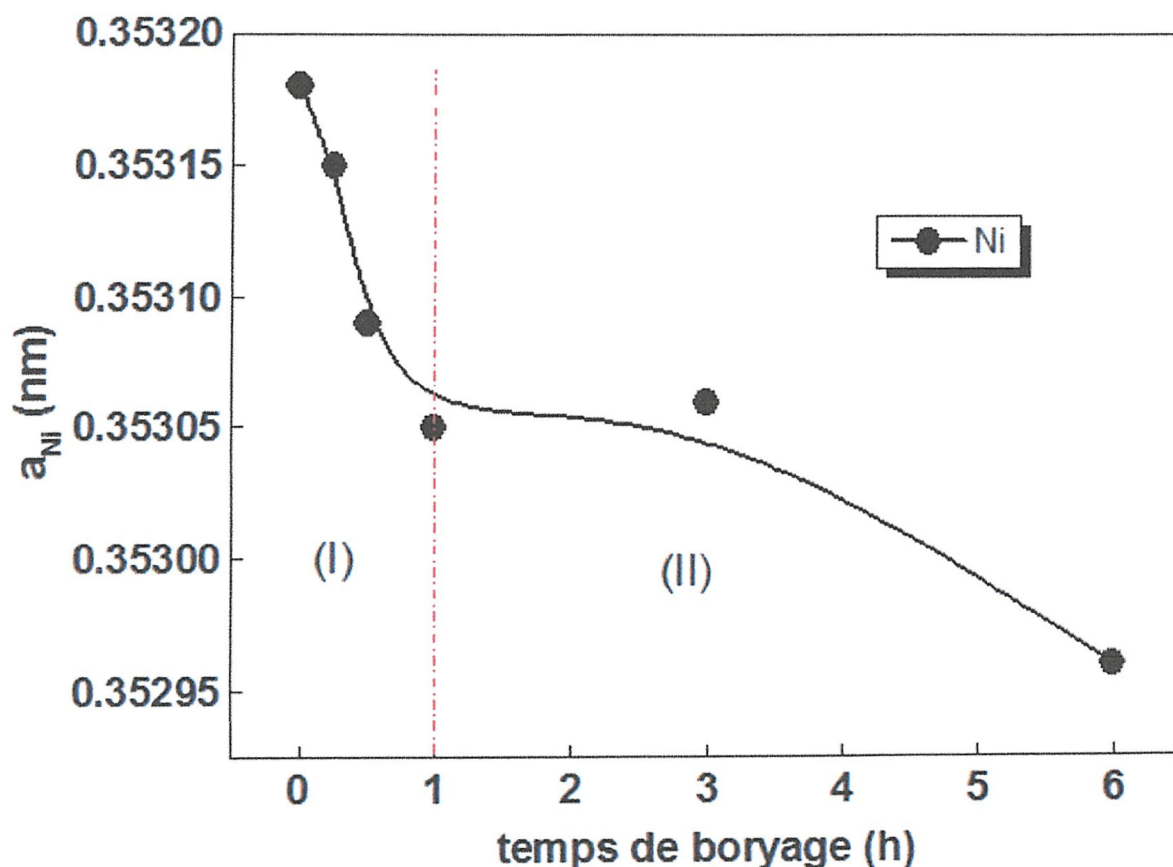
الشكل (III-6): تحليل مخطط إنعراج الأشعة السينية للمركب $Ni_{70}P_{30}$ بعد 12h من زمن السحق بإستعمال برنامج MAUD.

III-2-2- الخصائص البنيوية للأطوار الناتجة من المركب $Ni_{70}P_{30}$:

III-2-2-1- ثابت الشبكة a لـ Ni:

يمثل الشكل (III-7) منحنى تغير ثابت الشبكة a لعنصر النيكل بدلالة زمن الطحن.

نلاحظ أن ثابت الشبكة البلورية لنيكل Ni ذو بنية (CFC) إنخفض بسرعة في المجال (0h-1h) من زمن الطحن، حيث كان التغير في ثابت الشبكة من $a = 0.35318 \text{ nm}$ إلى $a = 0.3505 \text{ nm}$ ، ثم يشكل تدريجي حتى الوصول إلى 6h من زمن الطحن بحيث تصل قيمة ثابت الشبكة إلى $a = 0.35296 \text{ nm}$ ، هذه التغيرات تتعلق بتطور الشبكة البلورية للنيكل تحت تأثير التشوهات البلاستيكية الشديدة الناتجة عن الطحن الميكانيكي عالي الطاقة.



الشكل (III-7): يمثل منحنى تغير ثابت الشبكة (a_{Ni}) بدلالة زمن الطحن.

III-2-2-2- ثوابت الشبكة a و c للطورين Ni_2P ، $Ni_{12}P_5$:

يمثل الشكل (III-9) و (III-10) منحنى تغير ثوابت الشبكة البلورية للطورين Ni_2P ، $Ni_{12}P_5$ بدلالة زمن الطحن.

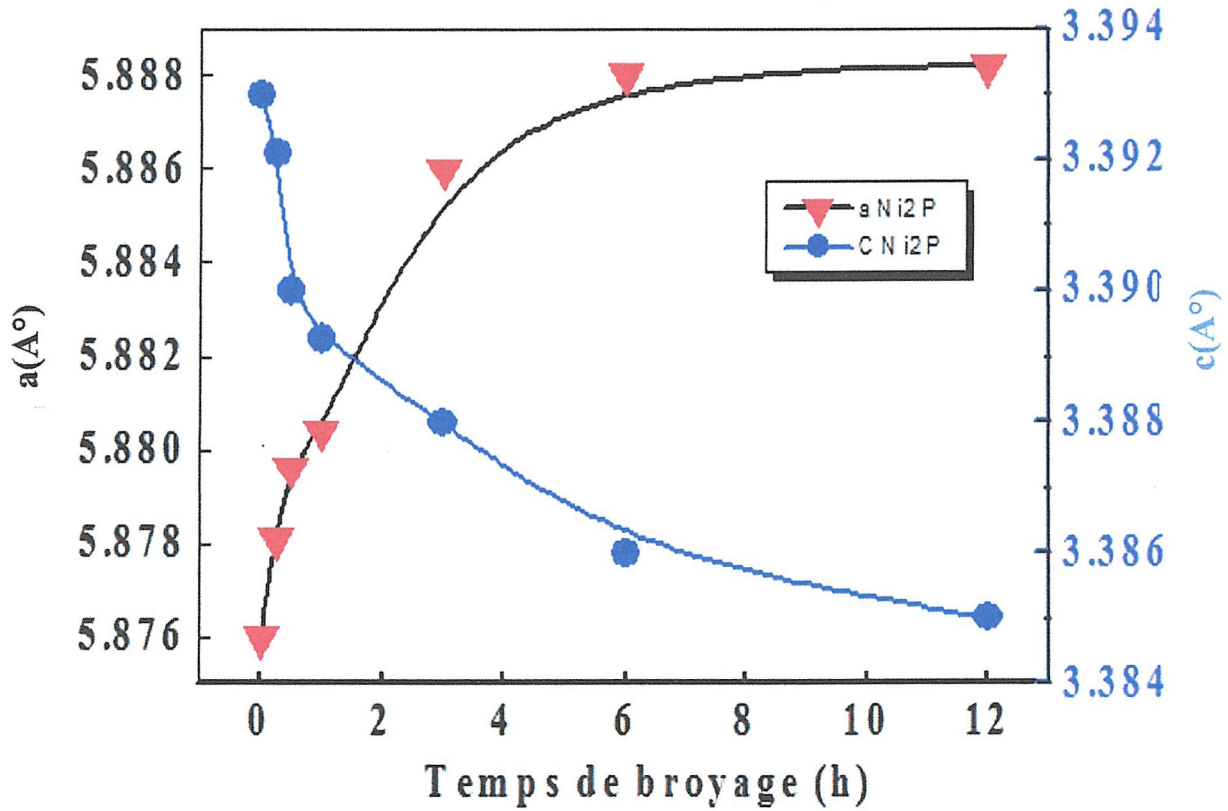
من خلال المنحنى نلاحظ ان الزيادة كانت بسرعة كبيرة لثابت الشبكة a للطورين في المجال (3 h – 0 h)، ثم تزداد تدريجياً، ويقابله تناقص كبير في ثابت الشبكة c للطورين في نفس المجال السابق، ثم تتناقص ببطئ، يتغير ثابت الشبكة a لطورين بمقدار $\Delta a = \frac{a-a_0}{a_0} = 27.72\%$ ويتغير ثابت الشبكة c ايضا بمقدار $\Delta c = \frac{c-c_0}{c_0} = 20.31\%$ ، وذلك من اجل حجم الحبيبات 22 nm بعد 12h من السحق، التشوه في البنية البلورية سيستمر في التمدد أو التقلص وزيادة في الموضع الذري.

هذا السلوك ايضا تم ملاحظته من طرف الطور النانوي Fe_2B عند دراسة المركب $FeCoNbB$ حيث كانت ($\Delta a = 0.15\%$ و $\Delta c = 0.18\%$) وكذلك عند الطور النانوي $FeMoSiB$ ($\Delta a = 0.22\%$ و $\Delta c = 0.24\%$) من اجل حجم الحبيبات حوالي 25 nm والجدول التالي يوضح ذلك [4].

الجدول (1-III): يوضح مقدار التغير في ثوابت الشبكة لبعض الاطوار الناتجة.

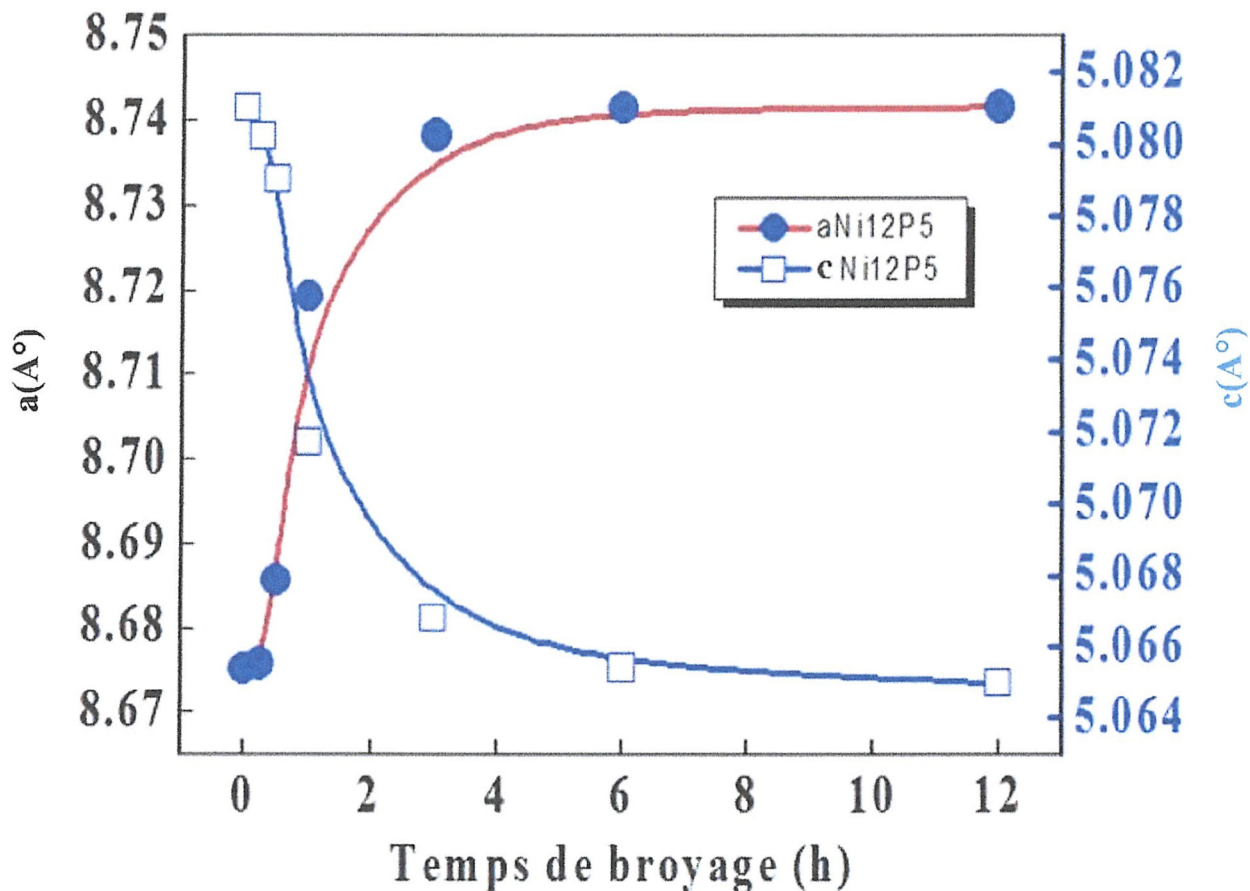
الطور	مقدار التغير	0 h	1/2 h	1 h	3h	6 h	12 h
Ni	$\Delta a = \frac{a-a_0}{a_0}$	0	0.000327	0.000360775	0.00034	0.000623	0.000849
Ni ₂ P	$\Delta a = \frac{a-a_0}{a_0}$	0	0.000377	0.000360775	0.000251	0.000327	0.000639
	$\Delta c = \frac{c-c_0}{c_0}$	0	0.00032	0.000140322	0.000161	0.000328	0.000715
Ni ₁₂ P ₅	$\Delta a = \frac{a-a_0}{a_0}$	0	0.272444	0.278818994	0.277232	0.282095	0.303109
	$\Delta c = \frac{c-c_0}{c_0}$	0	0.202343	0.203911786	0.203112	0.205044	0.23601

ويمثل الشكل (8-III) منحنى تغير ثوابت الشبكة البلورية للطور Ni₂P بدلالة زمن الطحن



الشكل (8-III): منحنى تغير ثوابت الشبكة البلورية للطور Ni₂P بدلالة زمن الطحن.

ويمثل الشكل (9-III) منحنى تغير ثوابت الشبكة البلورية لطور $Ni_{12}P_5$ بدلالة زمن الطحن.

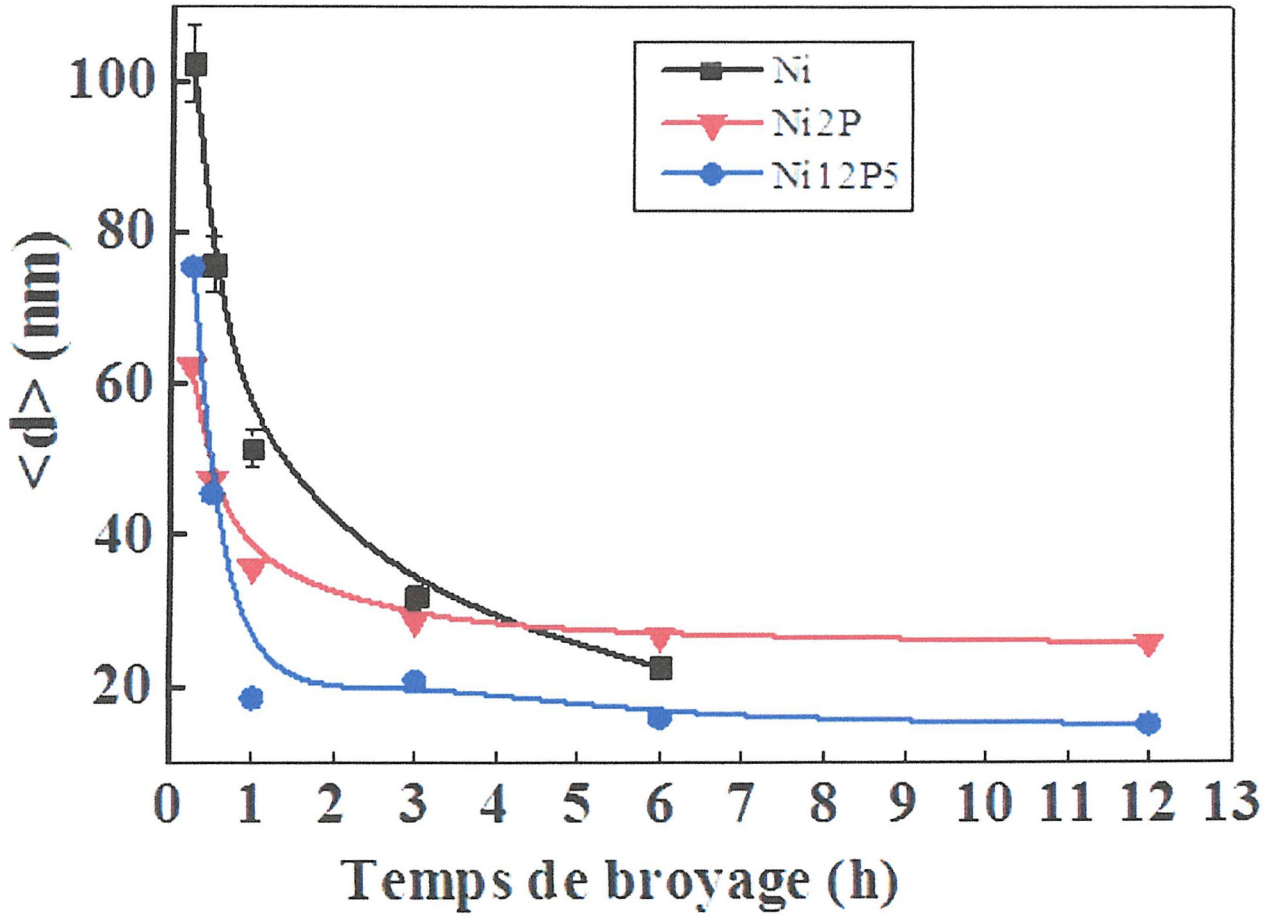


الشكل (9-III): منحنى تغير ثوابت الشبكة البلورية لطور $Ni_{12}P_5$ بدلالة زمن الطحن.

III-2-2-3- حجم الحبيبات للأطوار $Ni_{12}P_5$ و Ni و Ni_2P :

يمثل الشكل (10-III) منحنى تغير متوسط حجم الحبيبات للأطوار $Ni_{12}P_5$ ، Ni ، و Ni_2P بدلالة زمن السحق.

من خلال المنحنى نلاحظ ان متوسط حجم الحبيبات لكل من النيكل Ni النقي و الفوسفير $Ni_{12}P_5$ و Ni_2P ينقص بسرعة كبيرة في مرحلة مبكرة من زمن الطحن في المجال (3 h – 0 h) وبعد مرور 3 ساعات من زمن الطحن يكون مستوي الحبيبات في حوالي 30 nm لكل من Ni_2P و Ni و 20 nm لـ $Ni_{12}P_5$ وذلك راجع الى ان أثناء عملية الطحن التشوه البلاستيكي الشديد يقلل من حجم الحبيبات، ومع مرور زمن السحق حتى الوصول الى 6 ساعات نلاحظ اختفاء كلي للنيكل، وهذا يدل ان النيكل تفاعل كلياً مع الفسفور.

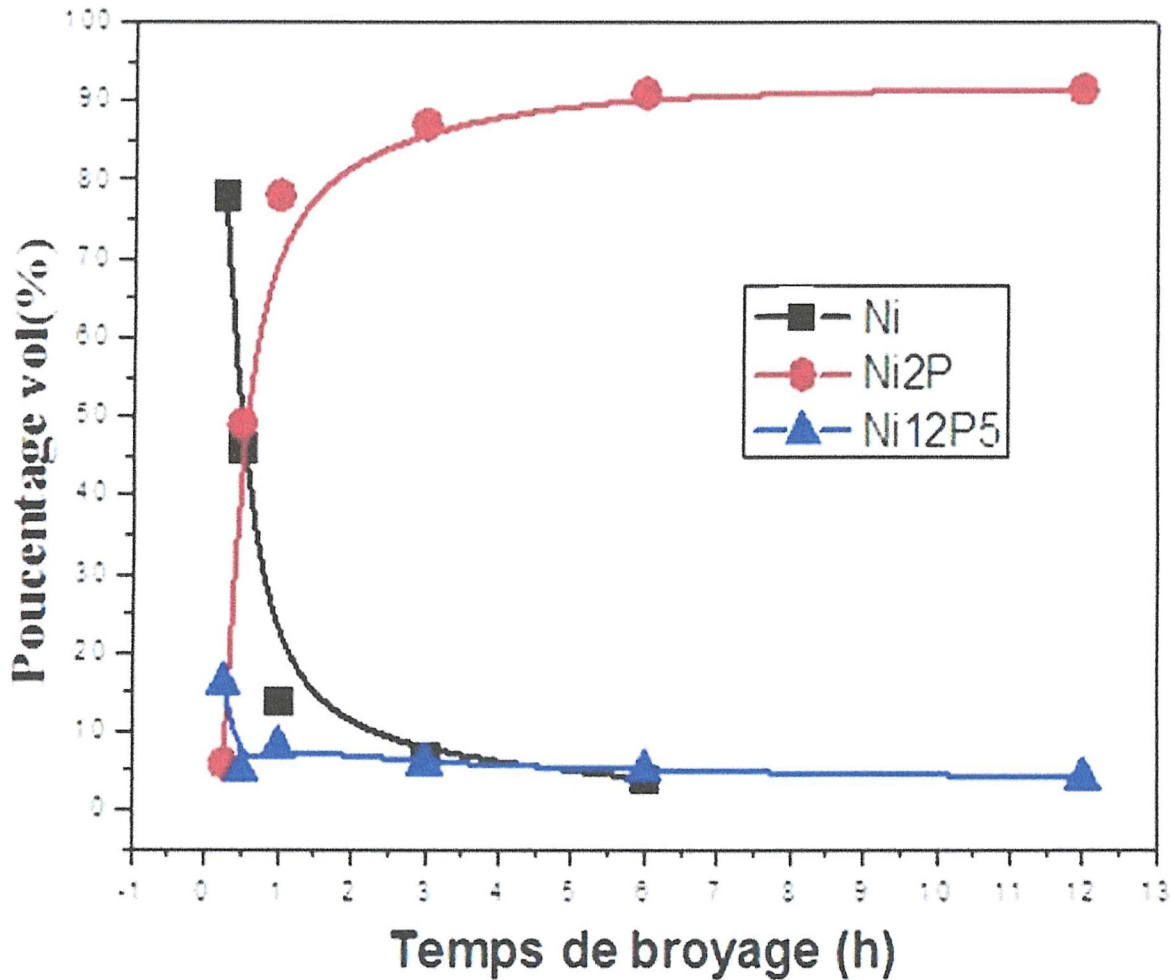


الشكل (III-10): منحنى تغير متوسط حجم الحبيبات للأطوار Ni، Ni₂P، Ni₁₂P₅ بدلالة زمن السحق.

III-2-2-4- النسبة المئوية لحجم الأطوار:

يمثل الشكل (III-11) منحنى تغير النسبة المئوية لحجم الأطوار في المسحوق أثناء مختلف مراحل الطحن الميكانيكي العالي الطاقة.

من خلال المنحنى نلاحظ ان هناك زيادة كبيرة في النسبة المئوية لحجم الفوسفير Ni₂P بسبب تشكل نسبة كبير من هذا الطور، حيث يقابله انخفاض مفاجئ في النسبة المئوية للنكل Ni من 78% وصولاً إلى 4% وذلك راجع إلى تشكل أزواج من Ni و P مع ظهور نسبة صغيرة من الفوسفير Ni₁₂P₅.



الشكل (III-11): منحنى تغير النسبة المئوية لحجم الأطوار في المسحوق.

الخاتمة:

من خلال حيود الأشعة السينية على المسحوق تمكنا من الكشف عن البنية البلورية للأطوار الناتجة انطلاقاً من المركب الابتدائي $Ni_{70}P_{30}$ ، بعد عملية السحق الميكانيكي عالي الطاقة كانت الأطوار الناتجة في المجال (0h ← 6h) من زمن الطحن (Ni)، (Ni_2P)، ($Ni_{12}P_5$) وبزيادة زمن السحق كانت الأطوار المتشكلة (Ni_2P)، ($Ni_{12}P_5$)، (Ni_5P_4)، (NiP) واختفاء كلي للنيكل Ni.

مراجع الفصل الثالث

- [1] Stinner, C.Tang, Z. Haouas, M. Weber, R.T. Prins," preparation and ³¹characterization of nickel phosphides on silica", 2002.
- [2] H. Moumeni, S. Alleg and J. M. Greneche, "Formation of ball-milled Fe-Mo nanostructured powders", 2006.
- [3] W. Tebib, Alleg, S. Bensalem, R. Bensebaa, N. Bentayeb, F. Z. Suñol, and J. M, Greneche, "Structural characterization of nanostructured Fe-8P powder mixture", 2008.
- [4] L. Takacs, and S. K. Mandal , " Preparation of some metal phosphides by ball milling", 2001.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

تعرف تقنية النانو على أنها تقنية تتعامل مع الاجسام التي يقل حجمها على 100 nm، وتقدر بجزء من المليار (10^9) من المتر، كما تعتبر القادرة على تحقيق درجات عالية من الدقة للمواد النانومترية في كل من الوظائف و الأحجام والأشكال والمكونات، بالإضافة الى خواصها الفيزيائية والميكانيكية، بحيث تغير المادة بنيتها وتظهر مظاهر وخصائص يمكن استخدامها في العديد من التطبيقات العلمية أو العملية، وقد تم تحضير الخليط $Ni_{70}P_{30}$ ذو بنية نانومترية، حيث كان الاعتماد الكلي في الطحن الميكانيكي على الطاحونة الأكثر شيوعا وهي الطاحونة (SPEX 8000).

باستعمال تقنية انعراج الأشعة السينية على المسحوق بدلالة زمن السحق وجدنا ما يلي:

➤ تم ظهور الطورين Ni_2P , $Ni_{12}P_5$ بعد مرور 1/4h من زمن السحق بالإضافة الى النيكل Ni الغير متفاعل.

➤ بعد مرور 6h من زمن السحق لاحظنا بقاء نفس الأطوار الناتجة مع الاختفاء الكلي للنيكل.

➤ بزيادة زمن الطحن حتى الوصول الى 12h ظهرت أطوار جديدة Ni_5P_4 , NiP بالإضافة الى الأطوار السابقة.

دراسة الخواص البنوية للأطوار الناتجة من المركب $Ni_{70}P_{30}$ وهي Ni_2P , $Ni_{12}P_5$, Ni أثبتت

➤ تناقص سريع لمتوسط حجم الحبيبات في بداية عملية الطحن لجميع الأطوار حتى حوالي 3 ساعات من زمن الطحن.

➤ تناقص بطيء حتى الاستقرار لنتحصل على حجم متوسط للحبيبات حوالي 30 nm لكل من Ni و Ni_2P و للطور $Ni_{12}P_5$ 20 nm.

➤ حدوث تغيرات في ثوابت الشبكة البلورية.

الملخص :

في هذا العمل قمنا باستخدام الطحن العالي الطاقة، لتحضير مسحوق نانومتري $Ni_{70}P_{30}$ في طاحونة اهتزازية، التغيرات البنيوية تم الحصول عليها بواسطة الأشعة X. التفاعل بين النيكل و Ni والفسفور P يحدث تدريجيا، بعد 15 دقيقة من الطحن كان الناتج تشكل الطور Ni_2P سداسي البنية (~15.75%) والطور $Ni_{12}P_5$ بنسبة (~5.75%) بالإضافة إلى النيكل النقي، بعد 12 ساعة من الطحن تحصلنا على خليط من فوسفير النيكل يحوي الأطوار التالية Ni_2P , $Ni_{12}P_5$, NiP , Ni_5P_4 .

الكلمات المفتاحية: تقنية النانو، الجسيمات النانوية، الطحن الميكانيكي، المسحوق، البنية البلورية، التشوه البلاستيكي، الحبيبات.

Résumé:

Dans ce travail nous avons utilisé le broyage mécanique haute énergie pour préparer des poudres nanostructures $Ni_{70}P_{30}$ dans un broyeur vibratoire. Les changements structuraux ont été suivis par diffraction des rayons X. La réaction entre P et Ni se produit graduellement. Après 15 min de broyage le produit principal formé était des phases hexagonales Ni_2P (~15,75%) et quadratique $Ni_{12}P_5$ (~5,75%) en plus du Ni pur. Un mélange de phosphures de nickel comportant Ni_2P , $Ni_{12}P_5$, Ni_5P_4 et NiP est obtenu après 12 h de broyage.

Mots-clés: La nanotechnologie, nanoparticules, broyage mécanique, poudre Structure, déformation plastique, grain.