

## مبادئ التبلور، وطرائق إنماء البلورات الأحادية

تميم جميل شقرا

قسم الجيولوجيا-كلية العلوم-جامعة دمشق-سورية

تاريخ الإيداع 2009/09/20

قبل للنشر في 2010/03/29

### ملخص

تمتلك أغلب البلورات الأحادية (monocrystal) صفات بصرية أو كهربائية أو مغناطيسية مميزة، جعلت منها عنصراً أساسياً في معظم الأجهزة العلمية الحديثة، إذ تستخدم كعدسات، أو مواشير، أو شبكات، في الأجهزة البصرية، وكمرشحات (فلتر) لأجهزة الأشعة السينية والأجهزة المطيافية. كما تستخدم كنواقل أو أنصاف نواقل في الصناعات الالكترونية والحواسيب، كما يستفاد من بعض البلورات الأحادية لاستخدامها في مجال تحويل أشكال الطاقة Transducer، أو في إصدار أشعة الليزر (LASER)، والميزر (MASER).

انطلقت بحوث تقانات إنماء البلورات (Crystal Growth Technology; CGT)، من الجامعات والمعاهد العلمية العالمية وتطورت فيها، إما بهدف الدراسات الأكاديمية أو بهدف دراسة الميزات التطبيقية، التي تتمتع بها بعض البلورات، في حين أن الجامعات العربية بشكل عام، والجامعات السورية بشكل خاص، لم تول، وحتى وقتنا الحالي، أي اهتمام بتقانات إنماء البلورات الأحادية.

يهدف هذا العمل إلى تكبير المهتمين من كريستالوغرافيين، وفيزيائيين، وكيميائيين في الجامعات والهيئات والمعاهد العلمية العربية بشكل عام، بضرورة إيلاء تقانات إنماء البلورات الأحادية الاهتمام اللازم، والعمل أولاً على تأسيس مخابر لإنماء البلورات، وتزويدها بتجهيزات بسيطة، تتوافر معداتها، أو تصنع في السوق المحلية، ويمكن تطوير مثل هذه المخابر مستقبلاً لمواكبة المخابر العالمية.

درُس في هذا البحث عدد من المراجع والمقالات والأوراق العلمية، لاستخلاص أهم المبادئ النظرية لعمليات التحول الطوري بشكل عام ولعملية التبلور بشكل خاص، وقد أوجزنا نتائج دراستنا في ثلاثة مبادئ: أولاً المبادئ الترمودينامية (thermodynamic) التي تدرس مخططات التوازن وشروط اختراق التوازن الطوري، وتشكل النواة البلورية. ثانياً المبادئ الحركية (Kinetic) التي تدرس حركية الواحدات البنائية في الوسط المغذي، وآلية ارتباطها بسطوح النواة البلورية، لتسهم في نمو البلورة. ثالثاً المبادئ المورفولوجية (morphologic)، التي تدرس العوامل المؤثرة، في اتخاذ البلورات أشكالها الخارجية متعددة الوجود.

يختتم البحث بعرض موجز لأهم طرائق إنماء البلورات الأحادية من الحالة الغازية، والحالة السائلة (محاليل، مصاهير)، مع إدراج أشكال تخطيطية نموذجية لأجهزة إنماء البلورات الأحادية، يمكن عدّها مخططات أولية لتصنيع أجهزة إنماء مخبرية.

الكلمات المفتاحية: التبلور، نمو البلورة، بلورات أحادية، طرائق إنماء البلورات.

# Principles of Crystallization, and Methods of Single Crystal Growth

**T. Chacra**

Department of geology, Damascus University, Syria.

Received 20/09/2009

Accepted 29/03/2010

## Abstract:

Most of single crystals (monocrystals), have distinguished optical, electrical, or magnetic properties, which make from single crystals, key elements in most of technical modern devices, as they may be used as lenses, Prisms, or gratings in optical devises, or Filters in X-Ray and spectrographic devices, or conductors and semiconductors in electronic, and computer industries. Furthermore, Single crystals are used in transducer devices. Moreover, they are indispensable elements in LASER and MESER emission technology.

Crystal Growth Technology (CGT), has started, and developed in the international Universities and scientific institutions, aiming at some of single crystals, which may have significant properties and industrial applications, that can attract the attention of international crystal growth centers, to adopt the industrial production and marketing of such crystals. Unfortunately, Arab universities generally, and Syrian universities specifically, do not give even the minimum interest, to this field of Science.

The purpose of this work is to attract the attention of Crystallographers, Physicists and Chemists in the Arab universities and research centers to the importance of crystal growth, and to work on, in the first stage to establish simple, uncomplicated laboratories for the growth of single crystal. Such laboratories can be supplied with equipment, which are partly available or can be manufactured in the local market.

Many references (Articles, Papers, Diagrams, etc..) has been studied, to conclude the most important theoretical principles of Phase transitions, especially of crystallization. The conclusions of this study, are summarized in three Principles; Thermodynamic-, Morphologic-, and Kinetic-Principles. The study is completed by a brief description of the main single crystal growth methods with sketches, of equipment used in each method, which can be considered as primary designs for the equipment, of a new crystal growth laboratory.

**Key words:** Crystallization, Crystal Growth, Single Crystal, Crystals Growth methods.

## المقدمة

تتميز الأجسام الصلبة البلورية (crystalline)، عن الأجسام الصلبة اللا بلورية (amorphous) بانتظام بنيتها الداخلية. يتجلى هذا الانتظام في توزيع الوحدات البنائية للمادة البلورية (شوارد، ذرات، جزيئات) في أماكن محددة من شبكة فراغية محددة الشكل والأبعاد (متوازي سطوح)، ندعوها الخلية العنصرية (unit cell) تتكرر بانزياحها دورياً وفق الأبعاد الثلاثة، وهنا يمكن التمييز بين شكلين من أشكال الأجسام البلورية:

- البلورة الأحادية (mono crystal)، أو البلورة المفردة، هو الشكل البلوري الأقل انتشاراً في الطبيعة والأكثر أهمية من الناحية التطبيقية إذ تتمتع البلورة الأحادية ببنية داخلية متميزة، من حيث التجانس الناتج عن التكرار الدوري للخلية العنصرية (unit cell)، وذلك بانزياحها بشكل مواز لنفسها في الاتجاهات جميعها، وبذلك تشترك كل خليتين متجاورتين بالسطح نفسه، لتشكل شبكة فراغية مستمرة تملأ الفراغ دون فواصل. هذه البنية المتجانسة تمنح البلورة الأحادية، صفاتها الفيزيائية، والكهربائية، والمغناطيسية المميزة التي يستفاد منها في عدد كبير جداً من التطبيقات العملية.

- البلورات المتعددة أو التجمع البلوري (polycrystalline) هو الشكل البلوري الأكثر انتشاراً في الطبيعة، إلا أنه قليل الأهمية من الناحية العملية ويتألف من تجمعات لبلورات أحادية دقيقة (بليرات crystallites) مختلفة التوجيه، يفصل ما بين هذه التجمعات سطوح فصل لا بلورية تعيق حرية حركة الوحدات البنائية في سعيها للتوضع في أماكن أكثر استقراراً في الشبكة البلورية، كما أنها تؤثر سلباً في الصفات الفيزيائية والكهربائية المطلوبة في البلورات الصناعية. مما يحد بشكل كبير من الأهمية التطبيقية لهذه التجمعات البلورية، التي تقتصر على استخدامها كمركبات كيميائية، على أقصى درجة من النقاء، أو الاستفادة من قساوة بعض البلورات، واستخدام تجمعاتها في القطع والشحذ ورؤوس حفر الآبار.

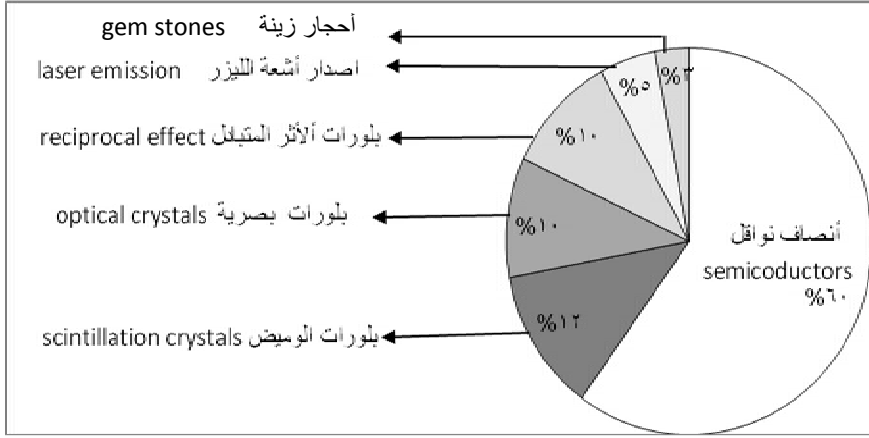
تتطلب التطبيقات الصناعية بشكل عام مواصفات محددة للبلورة الأحادية سواءً من حيث الشكل والحجم، والتركييب والشفافية التي قلما تتوافر في البلورات الأحادية الطبيعية، مما أدى إلى ازدياد الاهتمام بشكل كبير بالبلورات الأحادية التي تلبي حاجة السوق سواء من حيث الكم أو النوع، وفيما يلي أهم المواصفات العامة للبلورة المصنعة، المطلوبة للتطبيقات الصناعية [1]:

- بلورة مفردة (أحادية)، غير متوأمة، ذات بنية مثالية (بنية داخلية متجانسة، غير مشوهة، مستمرة دون وجود انقطاعات بتأثير الانزياحات البنيوية).
- النقاء الكيميائي شبه المطلق (أقل من ذرة غريبة بين كل عشرة ملايين ذرة من ذرات تركيبها المثالي).

- تجانس خصائص البلورة (في مقاطعها الطولية والعرضية).
- خلو البلورة من آثار الإجهاد.
- الحجم المناسب للبلورة (أكبر ما يمكن في بعض التطبيقات وأصغر ما يمكن لتطبيقات أخرى).
- توفر الجدوى الاقتصادية للبلورات المصنعة.
- تتمتع بعض البلورات الأحادية المصنعة بخصائص مهمة، استُغلت في العديد من التقنيات الحديثة، أهمها:
- الناقلية الكهربائية: أنصاف نواقل (semiconductors)، نواقل فائقة (superconductors).
- المغنطة: مغناطيسية دائمة permanent magnetism، مغناطيسية حديدية ferromagnetism.
- الخصائص البصرية: الانكسار، الاستقطاب، الحيود....
- الإصدار الضوئي: LED (light-emitting diode)، ليزر أنصاف النواقل semiconductor Laser.
- المسافات بين الذرية في الشبكة البلورية: انعراج الأشعة السينية.
- الآثار المتبادلة (reciprocal effects)، كالأثر الكهروضوئي electro optical effect، أو الأثر الكهروضغطي piezoelectrical effect، أو الأثر الكهحراري pyroelectrical effect: في مجال تحويل أشكال الطاقة Transducer.
- تُستخدم في إنماء البلورات الأحادية عدد كبير من العناصر والمركبات الكيميائية تنوعت تبعاً لمجالات استعمالها:
- السيليسيوم، الجرمانيوم، السيلينيوم: مجال الالكترونيّات الدقيقة، الطاقة، أنصاف نواقل.
- أكسيد السيليسيوم (الكوارتز): مجال تطبيقات الآثار المتبادلة الكهروضوئية electro optic effect، والكهروضغطية piezoelectric effect، والكهحرارية pyroelectrical effect، وتقانات التوتر العالي high frequency Technique.
- فوسفور الغاليوم GaP وأرسين الغاليوم GaAs: مجالات تصنيع الصمامات الكترونية، وتقانات الاتصالات.
- الروبين (الياقوت)  $(Cr;Al_2O_3)$  مجال توليد أشعة الليزر.
- القلويات الهالوجينية  $(CaF_2, NaCl)$ : تقانات العناصر البصرية (عدسات، مواشير، شبكات، نوافذ....).
- أكسيد الزركون، السببيل، الغرينا: أحجار الزينة (الأحجار الكريمة وشبه الكريمة).

نظراً إلى متطلبات الإنتاج الصناعي للبلورات الأحادية، من تقانات متطورة ومعقدة، ومرتفعة التكاليف، فقد بقي تصنيع البلورات الأحادية على المستوى التجاري حكراً على عدد قليل من المراكز العالمية الموزعة في الولايات المتحدة، واليابان، وبعض الدول الأوروبية.

قدر الإنتاج العالمي من البلورات الأحادية عام 1999 بنحو 20000 طن [2] تتوزع على مجالات مختلفة، وبالنسب المئوية الموضحة في الشكل (1).



الشكل (1) مجالات استخدام البلورات الأحادية، والنسب المئوية من الإنتاج العالمي لعام 1999 (20000 Ton) المستخدمة في كل مجال [2].

يقترن بحثنا هذا على دراسة الأسس النظرية، وشرح الطرائق العملية، والأجهزة المخبرية لإنماء البلورات الأحادية، دون التطرق إلى طرائق إنتاجها تجارياً، علماً أن الإنماء التجاري للبلورات الأحادية، يعتمد على أسس التصنيع المخبري نفسه تقريباً، مع الأخذ بالحسبان، ضرورة مراعاة الجدوى الاقتصادية للبلورات المصطنعة وذلك نظراً إلى الكلفة المادية المرتفعة لعمليات إنمائها.

### 1-المبادئ الأساسية لإنماء البلورات الأحادية:

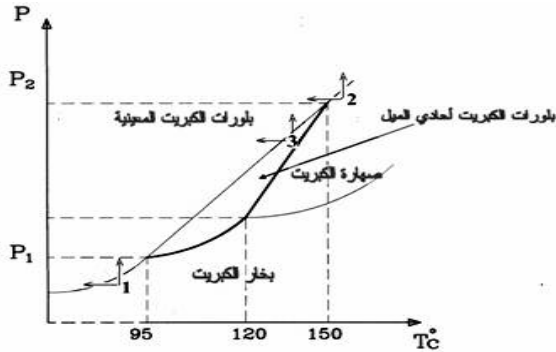
ترتبط عملية إنماء البلورات الأحادية بالعديد من العوامل، منها ما يتعلق بتركيب المادة الأم وطبيعتها، الغازية (البخارية) أو السائلة (محلول، مصهور) أو الصلبة، ومنها ما يتعلق بالشروط الخارجية (ضغط، حرارة، تركيز....)، ومنها ما يتعلق بحركية الواحدات البنائية في سعيها لتشكيل النواة البلورية (nucleation)، وفي بناء الشبكة البلورية. لفهم دور هذه العوامل في عملية إنماء البلورات نوجز فيما يلي أهم المبادئ النظرية للتحويلات الطورية بشكل عام، وللتبلور بشكل خاص.

## 1-1 المبادئ الترمودينامية

## 1-1-1 مخططات الأطوار

تنتقل المادة في عملية التبلور من إحدى حالاتها الأولية، الغازية (البخارية)، أو السائلة (محاليل، مصاهير)، أو الصلبة، إلى الحالة البلورية Crystallin، وتبعاً لذلك تختلف طرائق الإنماء البلوري باختلاف الحالة الفيزيائية للمادة الأولية، فعملية التبلور كغيرها من عمليات التحول الطوري للمادة phase transformatio، لا يمكن أن تجري تلقائياً، ما لم تؤد هذه العملية إلى تناقص الطاقة الحرة G للجملة، أي عندما تأخذ  $G\Delta$  قيمة سالبة، يعتمد اختيار طريقة الإنماء البلوري وتحديد شروط النمو، أولاً؛ على الخصائص الكيميائية، والفيزيائية، والبلورية للمادة المراد إنمائها، التي من أهمها: التركيب الكيميائي composition، درجات حرارة الانصهار والتحويلات الطورية، والانهالية، وتعدّد الأشكال البلورية polymorphism وغيرها. وثانياً؛ على المتطلبات التقنية technical، والنوعية qualitative، التي يجب أن تتوفر في البلورة الأحادية المصنوعة.

تمثل التحويلات الطورية للمادة في مخططات، تدعى مخططات الأطوار (phase diagrams)، أو مخططات التوازن (equilibrium diagrams) وترتبط هذه التحويلات بمتغيرات الجملة (حرارة T، ضغط P، تركيز C). لذا كان من الضروري جداً، قبل عملية الإنماء البلوري للمادة، دراسة مخطط الأطوار لهذه المادة التي قد تكون مؤلفة من مكون واحد، أو أكثر، وتبعاً لذلك، تتوفر في العديد من المراجع المختصة [3,4]. مخططات أطوار لجمال أحادية، وثنائية، ومتعددة المكونات. تبيّن الأشكال (2 حتى 5) أنماطاً مختلفة من مخططات الأطوار لجمال وحيدة المكون (مخطط p-T) ولجمال ثنائية المكون (مخطط T-c أو p-c). يمثل الشكل (2) أحد أنماط مخططات أطوار الجملة وحيدة المكون. وهو مخطط الأطوار (p-T) لجمال الكبريت.



الشكل (2) مخطط الأطوار لجمال وحيدة المكون (مثال جمال الكبريت) [3]

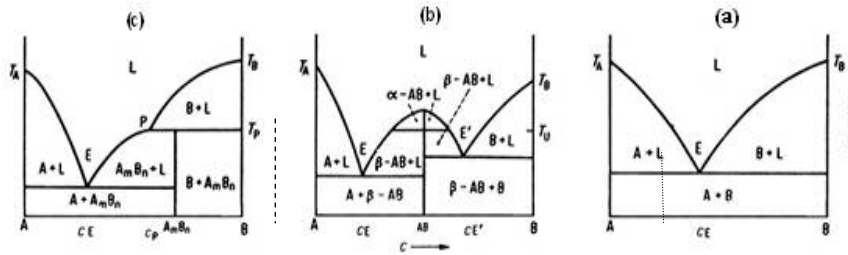
يوضح المخطط مجالات استقرار أطوار الكبريت، الصلب (البلورات أحادية الميل، والمعينية)، والسائل، والغاز، حيث يفصل فيما بين كل طورين من هذه الأطوار منحني توازن يحدد شروط توازن واستقرار هذين الطورين، كما تتقاطع منحنيات التوازن هذه في نقاط تحدد كل منها شروط توازن واستقرار ثلاثة أطوار في آن واحد (قاعدة GIBBS) حيث تخضع منحنيات التوازن جميعها لمعادلة (Claus-Clapeyron) في التوازن الطوري:

$$dT/dP = T\Delta V / \Delta H$$

[  $\Delta H$  كمية الحرارة الجزيئية للتحويل molar transformation heat، كالانصهار مثلاً،  $\Delta V$  فرق الحجم الجزيئي المرافق للتحويل السائل أو الغازي، والحجم الجزيئي للطور الصلب،  $T$  درجة الحرارة المطلقة و  $P$  الضغط عند التحول].

حسب مخطط أطوار الكبريت، يمكن إنماء بلوراته المعينية التي تكون مستقرة في درجة حرارة الغرفة، انطلاقاً من نطاق استقرار طوره الغازي، أو السائل، أو الصلب (بلورات الكبريت أحادية الميل)، وذلك عند اختراق منحنيات التوازن إلى نطاق استقرار بلورات الكبريت المعينية، ويتم ذلك، إما بخفض درجة حرارة الجملة، أو زيادة ضغطها (النقاط 1-2-3 في الشكل 2)، حيث تتحدد مثلاً شروط إنماء بلورات الكبريت المعينية من الطور الغازي للكبريت بما يأتي:  $(P_1 > P, T > 95.6^\circ\text{C})$ ، أو من صهارة الكبريت، بما يلي:  $(P_2 < P, T < 153.7^\circ\text{C})$ .

تكتسب مخططات أطوار الجمل ثنائية المكون أهمية خاصة عند إنماء البلورات من المحاليل solutions، أو المواد المصهرة (المذيبة) flux، أو عند إنماء بلورات المحاليل الصلبة solid solution، أو البلورات المطعمة doped crystal، (وهي بلورات أحادية لمادة تستضيف كمية صغيرة محددة من مادة أخرى، تتوزع في شبكتها البلورية بشكل متجانس)، وكذلك عند إنماء بلورات المركبات ذات درجة الانصهار اللامطابقة incongruent melting point. يمثل الشكلان (3-4) بعض أنماط مخططات الأطوار لجمل ثنائية المكون التي تحدد مجالات استقرار أطوار الجملة، وتحولاتها الطورية، كتابع للمتغيرين (T.c). ويوضح الشكل (3a) إمكانية إنماء كل من بلورات A و B، إما مباشرة من صهارتيهما النقيتين، عند خفض درجة الحرارة، وصولاً إلى درجة حرارة انصهار كل منهما  $T_A$  و  $T_B$ ، أو بشكل غير مباشر من صهارة أحد المكونين المشوبة بنسبة لا تتعدى النسبة المحددة بتركيب النقطة  $C_E$ ، من المكون الآخر؛ وذلك في درجات حرارة أخفض من درجة حرارة انصهار، أي من المكونين النقيين، وبذلك يؤدي كل من المكونين دور المصهر (Flux)، عند إنماء بلورات المكون الآخر.



الشكل (3) أنماط بعض مخططات الأطوار لجمل ثنائي المكون، [4] (a) المكونان لا يتفاعلان، ولا يمتزجان مع بعضهما (b) المكونان يتفاعلان لتشكيل مركب كيميائي AB يتحول عند درجة الحرارة  $T_U$ ، قبل انصهاره انصهاراً مطابقاً. (c) المكونان يتفاعلان لتشكيل مركب كيميائي  $A_m B_n$  ينصهر تفككياً (انصهاراً لا مطابقاً).  
 $B, A$  مكونا الجملة (عناصر أو مركبات كيميائية)،  $L$  صهارة،  $E$  و  $E'$  نقاط أيوتكتيكية،  $P$  البيرتكتيك،  $C$  (التركيز) أو النسبة المئوية الوزنية أو المولية من المكون  $B$ ،  $C_E$ ،  $C_{E'}$  تركيز  $B$  في الأيوتكتيك،  $C_p$  تركيز  $B$  في البيرتكتيك،  $T$  درجة الحرارة.

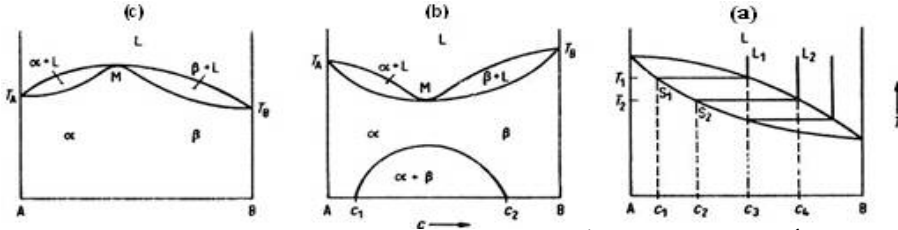
يتفاعل المكونان  $A$  و  $B$  في النمط الثاني لمخططات الأطوار، الشكل (3b)، لتشكيل المركب  $AB$ ، الذي يتعرض لعملية تحول طوري في درجة الحرارة  $T_U$  قبل أن ينصهر انصهاراً مطابقاً (congruent)، لذا عندما يراد إنماء بلورات الطور منخفض الحرارة  $\beta-AB$  يجب الانطلاق من صهارة ذات تركيب يشارك به المكونان  $B, A$  بنسب تختلف عن نسبتها في المركب الكيميائي  $AB$  (non stoichiometric) وتبريدها ضمن المجال الحراري الواقع بين درجة حرارة التحول  $T_U$ ، ودرجة حرارة الأيوتكتيك.

يوضح النمط الثالث من مخططات الأطوار (3c) مخططاً لجملة ثنائية المكون، يتفاعل مكوناها لتشكيل مركب كيميائي  $A_m B_n$  ينصهر انصهاراً غير مطابق (incongruent)، أي أن بلوراته تتفكك في درجة حرارة، أخفض من درجة حرارة انصهاره، لذا لا يمكن إنماء بلوراته من صهارة لها التركيب نفسه، لكن وحسب هذا المخطط، يتم إنماء بلورات  $A_m B_n$  من صهارات، يقع فيها تركيز المكون  $B$  ضمن المجال  $(C_E < C < C_p)$ .

تختلف أنماط مخططات الجمل ثنائية المكون في الشكل (4) عن الأنماط السابقة، يكون مكوني هذه الجمل ينحلان في بعضهما انحلالاً كاملاً أو جزئياً، ليشكلا سلسلة مستمرة، أو محدودة من المحاليل الصلبة (solid solution series) يمثل الشكل (4a) نمطاً لمخطط جملة ثنائية المكون، ينحل مكوناها في الحالة السائلة مع بعضهما بالنسب جميعها، ليشكلا معاً سلسلة مستمرة من المحاليل الصلبة (البنية البلورية نفسها، مع تغيير تدريجي في التركيب)، فعند تبريد صهارة  $L$  ذات التركيب  $C_3$  يتشكل عند النقطة  $L_1$  من منحنى السيولة (Liquidus) الموافقة لدرجة الحرارة  $T_1$ ، محلول صلب، يتحدد تركيبه بالنقطة  $S_1$  الواقعة على منحنى التصلب (solidus)، وبمتابعة تبريد الصهارة، يتغير تركيب الصهارة، وفقاً لمسار منحنى السيولة، ويتغير تركيب المحلول الصلب، وفقاً لمسار



منحنى التصلب، ويكون ناتج التصلب النهائي محلولاً صلباً متجانساً، له تركيب الصهارة الأولية  $C_3$  نفسها، وذلك في حال المحافظة على توازن الجملة (صهارة، بلورات المحلول الصلب) خلال عملية التبريد.

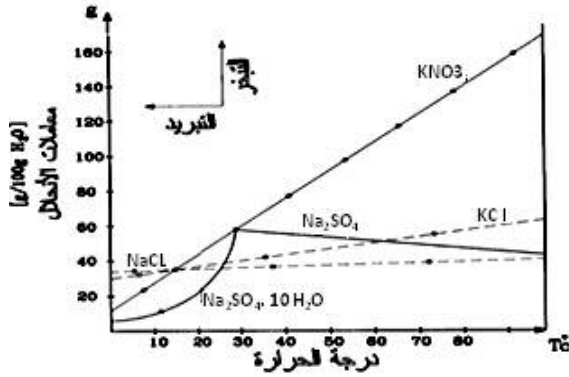


الشكل (4) أمثلة عن مخططات الأطوار (T-C) [4] لجمال تنائية المكون قابلين للاندماج (a) اندماج كامل بالنسب جميعها (b) اندماج محدود ذو درجة انصهار دنيا (مع مجال عدم الاندماج). (c) اندماج كامل ذو درجة انصهار عظمى. B, A مكونا الجملة (عناصر أو مركبات كيميائية)، L صهارة،  $\alpha$  و  $\beta$  محاليل صلبة، C (التركيز) أو النسبة المئوية الوزنية أو المولية من المكون B، T درجة الحرارة.

يتعذر من الناحية العملية الحفاظ على توازن الجملة في أثناء عملية الإنماء البلوري، وذلك إما نتيجة التبلور السريع للمحلول الصلب المتشكل، أو عدم إتمام تفاعله مع الصهارة المحيطة، ولذا تكون بلورات المحاليل الصلبة غالباً غير متجانسة التركيب في الاتجاه الموافق لنموها. تدعى النسبة  $k_0 = C_S/C_L$  معامل توزيع توازن المكون B في A ( $C_S$ ) تركيز المكون B في بلورة المحلول الصلب،  $C_L$  تركيز المكون B في الصهارة) حيث يكون  $k_0 < 1$ ، عندما تؤدي إضافة المكون B (الطور الضيف) إلى خفض درجة حرارة انصهار المكون A (انحدار منحنى السيولة، والتصلب)، ويكون  $k_0 > 1$ ، عندما تؤدي إضافة المكون B إلى رفع درجة حرارة انصهار المكون A (صعود منحنى السيولة، والتصلب). وعلى ذلك، عندما يكون  $k_0 < 1$  يزداد تركيز المكون B في اتجاه نمو بلورة المحلول الصلب. في حين أن تركيزه يتناقص في هذا الاتجاه، عندما يكون  $k_0 > 1$ . تشكل حالة التوزيع غير المتجانس لمكونات البلورة، أحد عيوب البلورة الأحادية، التي تفقدها معظم ميزاتها، وخاصة عندما يراد إنماء بلورات أحادية مطعمة (doped single Crystal) ولتجنب حالة عدم التجانس، طوّرت بعض طرائق الإنماء البلوري للحفاظ على توازن الجملة قدر الإمكان، وصولاً إلى إنماء بلورات متجانسة إلى أقصى حدود ممكنة. تختلف مخططات الأطوار في الشكلين 4b، 4c عن مخطط الشكل 4a، بتماس منحنى السيولة والتصلب في النقطة M (ذات درجة حرارة صغرى، أو عظمى)، وبذلك يتشكل لدينا مجالان، كل منهما يتضمن طورين،  $L+\alpha$  و  $L+\beta$ ، إذ  $\alpha$  محلول صلب أغنى بالمكون A،  $\beta$  محلول صلب أغنى بالمكون B، وبذلك يأخذ معامل توزيع التوازن  $k_0$  قيمتين ( $>1$ ،  $<1$ )، ويكون  $k_0 = 1$  في النقطة M، فضلاً عن ذلك يلاحظ في مخطط

الشكل 4b، أن المحلول الصلب المتشكل في درجات الحرارة العالية لا يبقى ثابتاً عند انخفاض درجة الحرارة، بل يتفكك مشكلاً محلولين صلبين، وذلك في مجال فجوة عدم الانحلال (miscibility gap) وهذا النطاق يحد من التراكيب المشكلة للمحلول الصلب، كما يحد بشكل كبير خيارات إنماء بلوراته.

ندعو المكون الذي لا يتبلور في درجة حرارة الغرفة، في الجمل ثنائية المكون أو متعددة المكونات، بالمحل (solvent) إذا كان سائلاً (كالماء مثلاً)، أو بالمصهر (flux) إذا كان في الحالة الصلبة. وتتفاوت المواد تفاوتاً كبيراً في انحلاليتها، إذ يُعبر عن الانحلالية كميّاً، بتركيز الإشباع أو معامل الانحلال، وهي كمية المادة المنحلة مقدرة بالغرامات اللازمة لإشباع 100 غرام من الماء، في الظروف نفسها، ويزداد بزيادة معامل انحلال مادة، بازدياد درجة الحرارة، ويعبر عن هذه الحقيقة بيانياً بمخططات الانحلالية. ويوضح الشكل (5) مخططات الانحلالية لبعض الأملاح.



الشكل (5) مخططات الانحلالية لبعض الأملاح، والانتقال إلى حالة فوق الإشباع بتبخر، محاليلها المشبعة أو تبريدها [5].

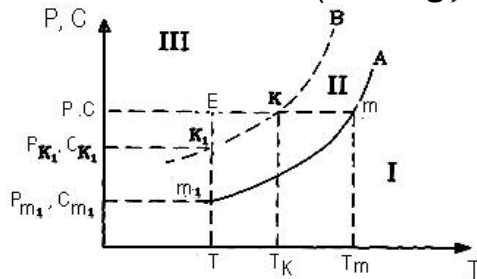
لدى مقارنة مخططات الانحلالية في الشكل السابق، يلاحظ الاختلاف الكبير في ميلها، مما يدل على تفاوت تأثير ازدياد درجة الحرارة، في معامل انحلالية الأملاح المختلفة، ففي حين أن زيادة درجة الحرارة، تؤدي إلى ازدياد كبير في معامل انحلال  $KNO_3$ ، نجد أن تأثيرها أقل في معامل انحلال  $KCl$ ، وأقل من ذلك في معامل انحلال  $NaCl$ . ويوضح الانقطاع في استمرارية منحنى انحلالية كبريتات الصوديوم المائية، التغير الكبير في معامل الانحلالية نتيجة فقدان ماء المركب الملحي، في درجة الحرارة الموافقة، وتشكل ملح لامائي جديد  $Na_2SO_4$ ، يختلف معامل انحلاله عن معامل انحلال الملح الأصلي.

عندما يراد إنماء البلورات من المحاليل، ينبغي الوصول بالمحلول إلى حالة فوق

الإشباع ويتم ذلك، إما بخفض درجة حرارة المحلول المشبع، أو بتبخير المحل، ويستفاد من مخططات الانحلالية في اختيار الطريقة الأنسب، إذ نجد مثلاً، أن الطريقة المناسبة للوصول إلى حالة فوق إشباع محلول NaCl، تكون بتبخير المحل في درجة حرارة ثابتة، في حين أنه يكون من الأنسب والأسهل، خفض درجة حرارة المحلول المشبع، للوصول إلى حالة فوق إشباع محلول  $KNO_3$ ، هنا يجب عند استخدام محل في عملية الإنماء البلوري في جملة ثنائية المكون، ألا يتفاعل هذا المحل مع المادة المراد إنماء بلوراتها لتشكيل مركب كيميائي، أو يمتزج معها لتشكيل محلول صلب، وبذلك فإن الشكل (4a) يمثل مخطط أطوار هذا النوع من الجمل، حيث تعامل منحنيات السيولة (liquidus)، بمنزلة منحنيات انحلالية، أو منحنيات إشباع (saturated curves) المكون A، في المادة الحالة B، أو بالعكس.

### 2-1-1 فوق الإشباع، والمجال شبه المستقر

كما وجدنا في الفقرة السابقة، فإن عملية تبلور مادة، انطلاقاً من طورها السائل أو الغازي، تتم عند تجاوز حدود (منحنيات) توازن هذه الأطوار أو اختراقها في مخططات الأطوار، والانتقال من مجال استقرار الطور الأولي إلى مجال استقرار الطور الصلب، ويتم هذا التجاوز بتغيير واحد أو أكثر من متحولات الجمل (ضغط، حرارة، تركيز) ويمثل الشكل (6) إمكانية عملية تجاوز منحني توازن افتراضي: إما نتيجة فرط تبريد صهارة، أي تبريدها إلى ما دون درجة حرارة تصلبها، مع بقائها بالحالة السائلة (الانتقال من النقطة m إلى النقطة E)، أو تجاوز تركيز إشباع محلول في درجة حرارة ثابتة، (الانتقال من النقطة  $m_1$  إلى النقطة E)



الشكل (6) مخطط افتراضي لمنحني فوق الإشباع، والمجال شبه المستقر [6]

A منحني الإشباع، B منحني فوق الإشباع. I الطور الغازي أو السائل. II المجال شبه المستقر. III نطاق التبلور التلقائي،  $m, m_1$  نقطتان تمثلان جملتين على المنحني A.  $K_1, K$  جملتان على المنحني B. E نقطة تمثل جملة في مجال التبلور التلقائي،  $cm_1$  تركيز المحلول المشبع. C تركيز المحلول فوق المشبع.  $Pm_1$  ضغط البخار المشبع. P ضغط البخار فوق المشبع.  $T_m$  درجة حرارة الانصهار. T درجة حرارة الصهارة المتبردة، إلى ما دون درجة حرارة انصهارها (كذلك الأمر في درجة الحرارة  $T_k$ ).

يعبر عن مقدار التجاوز، في حال كونه نتيجة فرط التبريد، بالعلاقة:  $T = T_m - \Delta T$ ، وفي حال كونه نتيجة فوق الإشباع بالعلاقة  $\Delta C = C - C_s$ ، في المحاليل، أو بالعلاقة

مقدار التجاوز، تتناقص الطاقة الحرة  $G$ ، وكلما ازداد مقدار التجاوز، تتناقصت الطاقة الحرة  $G$ ، وازدادت معها القوة المحركة driving force  $\Delta P = P - P_s$  للانتقال إلى الحالة البلورية، ويعبر عن تغير الطاقة الحرة  $\Delta G$  (القوة المحركة) بالعلاقات الآتية [6]:

$$\begin{aligned} \Delta G &= - \Delta T \Delta G H_m / T_m && \text{من الصهارات:} \\ \Delta G &= - R T \ln(C/C_s) && \text{من المحاليل:} \\ \Delta G &= V_c \Delta p - R T \ln(P/P_s) && \text{من الغازات (الأبخرة):} \\ [H_m \text{ انتالبية الانصهار} - V_c \text{ حجم الطور المتبلور} - R \text{ ثابت الغازات}] &&& \end{aligned}$$

عند تبريد صهارة، إلى ما دون درجة انصهارها  $T_m$ ، أو زيادة فوق إشباع محلول أو غاز عن قيم الإشباع  $P_s, C_s$  (الشكل 6) لا يبدأ التبلور مباشرة كما هو متوقع، بل يتأخر في حالة الصهارة، حتى تبردها إلى درجة الحرارة  $T_k$  مثلاً، حيث تبدأ عملية التبلور تلقائياً *spontaneous crystallization*. بتشكّل عدد كبير من النوى البلورية، تتمو مشكلة تجمعات بلورية *polycrystalline*، وكذلك الأمر في المحاليل، والغازات، التي لا تبدأ بالتبلور إلا عند زيادة فوق الإشباع إلى  $P_{k1}, C_{k1}$  مثلاً وبذلك يوجد في مجال فوق الإشباع وبشكل يوازي تقريباً منحنى الإشباع  $A$ ، منحنى آخر  $B$  أقل تحديداً، يدعى منحنى فوق الإشباع، يربط بين النقاط المحددة لبدء التبلور التلقائي، ويدعى المجال الواقع بين منحنى الإشباع  $A$  ومنحنى فوق الإشباع  $B$  بمجال Ostwald-Miers، أو المجال شبه المستقر ذلك أنه، على الرغم من حالة فوق الإشباع في هذا النطاق، إلا أن مقدار التجاوز فيه لا يؤمن القوة المحركة الكافية، لتشكيل النواة البلورية، وبدء عملية التبلور التلقائي، في حال كان الوسط نقياً خالياً من البذور البلورية أو الشوائب، ولكنه كاف لتأمين القوة المحركة لمتابعة نمو بلورة صغيرة، أو أي شائبة، لو وجدت مصادفة أو قصداً في هذا المجال، ونموها إلى بلورة أحادية تامة، وبذلك فإن تحديد هذا المجال أي مقدار التجاوز  $\Delta T = T_m - T_k$ ، (كذلك الحال بالنسبة في  $\Delta C, \Delta P$ )، هو من أهم شروط نجاح عملية الإنماء البلوري، وذلك لتجنب تشكل تجمعات بلورية، وضمان الحصول على بلورة أحادية مثالية.

### 3-1-1 تشكل النوى البلورية

تبدأ المرحلة الأولى لعملية التبلور، بتشكّل النواة البلورية، وهي عبارة عن تجمع فراغي منتظم لعدد محدود من الشوارد، أو الذرات، أو الجزيئات، إذ تتمو هذه النواة، عند توافر الشروط المناسبة لتشكّل البلورة الأحادية.

يرتبط تشكل النواة المتجانسة (النقية، الخالية من الشوائب)، سواء من الطور الغازي أو السائل، بتغير الطاقة الحرة الكلية  $\Delta G$  للجملة، التي يعبر عنها، عند إهمال تأثير المرونة *elastic effect* بالعلاقة:

$$(1) \quad \Delta G = - \Delta G_v + \Delta G_s$$

(إذ  $\Delta G_v =$  تغير الطاقة المرتبط بتغير حجم النواة، ويتناسب مع نصف قطر النواة  $V \sim r^3$ ، يأخذ قيمة سالبة دوماً.  $\Delta G_s$  تغير الطاقة المرتبط بتغير سطح النواة، الذي يتناسب أيضاً مع نصف قطر النواة  $S \sim r^2$  يأخذ قيمة موجبة دوماً،  $r$  نصف قطر النواة).

وعلى ذلك، فإن تغير الطاقة الناتج عن عملية التحول الطوري، لا يعود فقط إلى تغير حجم النواة، بل يتعلق أيضاً بمساحات السطوح وأشكالها (الوجوه) المحددة للنواة. هذه الحقيقة تفسر تأخر التحول الطوري، عند تجاوز منحني الإشباع (المجال شبه المستقر). ولحساب الطاقة الحرة الكلية لتشكل نواة بلورية كروية، نصف قطرها  $r$ ، من صهارة تطبيق العلاقة الآتية [3]:

$$(2) \quad \Delta G_{total} = -\Delta G_v + \Delta G_s = -\Delta H_m \cdot 4 \Delta T \cdot \pi r^3 / 3 T_m + 4 \pi r^2 \sigma$$

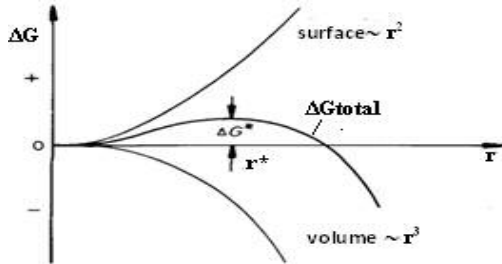
( $\Delta H_m$ ) انتالبية الانصهار،  $\Delta T$  فرط التبريد،  $T_m$  درجة حرارة الانصهار،  $\sigma$  التوتر السطحي للنواة). ونظراً إلى كون  $\Delta G_v$  تأخذ قيمة سالبة، في حين أن  $\Delta G_s$  تأخذ قيمة موجبة، فإن قيم  $\Delta G_{total}$  تتزايد في المراحل الأولى لنمو النواة مع تزايد نصف قطرها  $r$ ، وصولاً إلى قيمة عظمى، لتتناقص بعدها. حيث تتوافق القيمة العظمى للطاقة الكلية  $\Delta G_{total}$ ، مع نصف القطر الحرج  $r^*$  للنواة:

$$(3) \quad r^* = (2 \sigma T_s) / (\Delta H_s \Delta T)$$

وباستبدال  $r$  في العلاقة (2) بـ  $r^*$  نحصل على العلاقة:

$$(4) \quad \Delta G^* = 16 \pi T_s^2 \sigma^3 / 3 (\Delta H_m)^2 (\Delta T)^2$$

حيث ( $\Delta G^*$ ) كمية العمل (الطاقة) الحرجة الواجب بذلها لتشكل النواة، ويوضح الشكل التخطيطي (7) العلاقة بين تغيرات الطاقة الحرة، السالبة (المرتبطة بحجم النواة)، والموجبة (المرتبطة بسطح النواة)، ونصف قطر النواة المتشكلة  $r$ ، فضلاً عن  $\Delta G^*$  الممثل لعمل تشكل النواة الحرج.



الشكل (7) العلاقة بين تغيرات الطاقة الحرة، ونصف قطر النواة المتشكلة  $r$  [7]

يتحدد مصير النواة المتشكلة بنصف قطرها، فالنوى ذات أنصاف الأقطار  $r^* > r$  تكون غير مستقرة وتتحل فور تشكلها، في حين أن النوى ذات أنصاف الأقطار  $r^* \leq r$  تكون مستقرة، وقابلة للنمو.

مع ازدياد فرط التبريد  $\Delta T$ ، يتناقص حسب العلاقة (3)، نصف قطر النواة الحرجة، وتزداد بذلك إمكانية تشكل عدد كبير من النوى، تعيق عملية إنماء البلورة الأحادية.

**سرعة تشكل النوى البلورية (J) Nucleation rate:** وهي عدد النوى المتشكلة، في واحدة الحجم، في واحدة الزمن، وترتبط مع عمل تشكل النوى الحرج  $\Delta G^*$  حسب [3] بالعلاقة:

$$(5) \quad j = j_0 e^{-(\Delta G^* + \Delta G D / K T)}$$

$j$  سرعة تشكل النوى،  $j_0$  ثابت يحدد تجريبياً،  $G_D$  الانتالبية الحرة لعملية تنشيط انتشار مكونات المادة باتجاه حدود الأطوار free activation enthalpy diffusion،  $K$  ثابت بولتزمان Boltzmann.

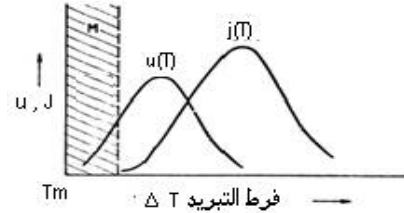
وقد بين Tamman (8) في تجارب أجريت على الصهارات، العلاقة بين فرط التبريد  $\Delta T$  وبين سرعة تشكل النوى البلورية  $J$ ، التي تصل إلى قيمة أعظمية، ثم تتناقص (الشكل 8) ويمكن تعليل هذا التصرف بالاعتماد على العلاقتين (4 و 5)، إذ إن فرط التبريد يؤدي إلى تناقص كمية العمل اللازم لتشكيل النوى  $\Delta G^*$ ، ومن ثم ازدياد في سرعة تشكلها  $J$  في البداية، إلا أنه مع ازدياد التبريد تتزايد لزوجة الصهارة، ويتناقص نشاط الانتشار، مما يؤدي إلى تناقص سرعة تشكل النوى البلورية. وعلى ذلك فإن الزيادة المفرطة في التبريد عند إجراء عملية إنماء البلورات الأحادية، تؤدي إلى ازدياد كبير في عدد النوى البلورية المتشكلة.

تتعلق عملية إنماء البلورات الأحادية عادة من المجال شبه المستقر وذلك عند توافر النواة البلورية المناسبة، إلا أنه في حال عدم توافر النواة المناسبة، وخاصة عند إنماء أول بلورات لمادة جديدة، يجب أولاً الحصول على جزء متبلور من هذه المادة، واستخدامه كنواة بلورية، ويتم ذلك بزيادة مدى التجاوز (بالتبريد مثلاً)، وصولاً إلى نطاق التبلور التلقائي، حيث يتشكل عدد كبير من البلورات، يتم التخلص منه وانتقاء بليرة، مناسبة من حيث الشكل والنوعية، تستخدم كنواة، في عملية إنماء بلورة أحادية، كالعادة انطلاقاً من النطاق شبه المستقر.

#### 4-1-1 سرعة نمو بلورة:

تكتسب سرعة نمو البلورات، كقيمة عددية، أهمية قصوى في عملية إنماء البلورات الأحادية وذلك لعلاقتها المباشرة كما سنرى لاحقاً بظروف الإنماء، وشكل البلورة النامية. تُعرف سرعة نمو البلورة بعدة تعاريف: (1) ازدياد حجم البلورة  $dV / dt$  ( $cm^3/s$ )، أو كتلتها  $dM/dt$  ( $g/s$ ) في واحدة الزمن؛ (2) كمية المادة المتوضعة على وجه معين من وجوه البلورة، في واحدة الزمن  $dM/dt$  ( $g/s$ )؛ (3) مسافة انزياح وجه، مقيسة على منحى عمودي عليه، في واحدة الزمن  $ds/dt$  ( $cm/s$ )، وهي سرعة النمو الخطية linear

growth rate (u)، التي ترتبط مع  $dM/dt$  بالعلاقة:  $dm/dt = F\rho ds/dt$  ثابت يتعلق بمساحة الوجه،  $\rho$  كثافة الوسط)، علماً بأن كلاً من مقدار هاتين القيمتين يتعلق بمنحنى نمو وجه البلورة، أي اختلاف السرعات باختلاف قرينة الوجه (hkl). تتحدد سرعة نمو البلورة، إما بفعاليات تجري على سطوح البلورة في أثناء عملية النمو (حركية الجزيئات)، أو بعمليات تتعلق بانتقال (انتشار) المادة المغذية في الوسط المحيط بالبلورة النامية، هذه المؤثرات، ستكون موضوع الفقرة (2.12.) من هذا البحث. وبشكل عام تكون حركية الجزيئات على سطح البلورة، هي الفعالة، والمحددة لسرعات النمو الصغيرة، في حين يكون الانتشار، هو الفعال والمحدد لسرعات النمو الكبيرة. بينت التجارب المخبرية [6], [8], [9] أن سرعة النمو الخطية تتزايد، في معظم الأحيان، بشكل يتناسب طردياً مع مربع مقدار التجاوز (فرط التبريد أو فوق الإشباع)، في البداية، ومن ثم يتابع التزايد بتناسب خطي:  $(\Delta C)^2 - (\Delta C)^1 \approx (\Delta T)^2 - (\Delta T)^1$  إلا أن هذه العلاقة، تفقد صلاحيتها مع ازدياد التجاوز، نظراً إلى تناقص درجة الحرارة، الذي يؤدي إلى ازدياد لزوجة الوسط، وتناقص حركية الجزيئات في سعيها للمشاركة في نمو البلورة. يوضح الشكل (8) المسار المحتمل لمنحنى تغير سرعة النمو الخطية u، إلى جانب منحنى تغير سرعة تشكل النوى J مع ازدياد مقدار التجاوز (فرط التبريد)  $\Delta T$ .



الشكل (8) سرعة تشكل النوى  $J(T)$ ، وسرعة النمو الخطية  $u(T)$ ، وتغيرهما مع ازدياد التبريد [6] المجال شبه المستقر.

يلاحظ من المنحنى u أن سرعة النمو تبدأ بالتزايد بشكل كبير مباشرة فور تجاوز درجة حرارة الانصهار  $T_m$ ، في الصهارات، أو فور تجاوز حدود الإشباع، في المحاليل، وصولاً إلى سرعة أعظمية  $u(T)$  قبل أن تعود وتتناقص بسرعة كبيرة.

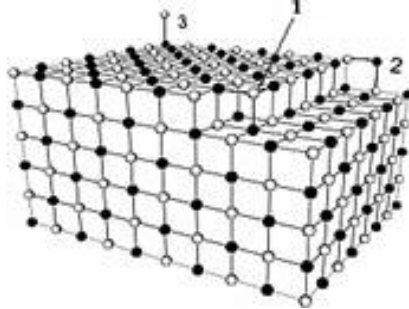
يستفاد من الشكل السابق، في تحديد مدى التجاوز المناسب لإنماء البلورة الأحادية، إذ يجب اختيار التجاوز، الذي تكون فيه سرعة النمو أكبر ما يمكن، وسرعة تشكل النوى البلورية أصغر ما يمكن، لتساوي الصفر عملياً (بداية الجزء الصاعد من المنحنى u). مع العلم أن سرعة النمو الكبيرة، تمكننا من إنشاء بلورات أحادية كبيرة الحجم نسبياً، إلا أن ذلك يكون أحياناً على حساب جودة البلورة، في حين أن سرعة النمو البطيئة تفسح المجال للنمو الهادئ، والحصول على بلورة أحادية صغيرة الحجم، إلا أنها تتمتع بأعلى درجات

الجودة، والكمال. وعلى ذلك يجب الموازنة بين الحالتين، واختيار سرعة النمو المناسبة للحصول على البلورة الأحادية، التي تلي الهدف من إنمائها.

## 2.1 المبادئ الحركية

### 1.2.1 عمليات حركية الجزيئات

المرحلة الثانية من مراحل التبلور هي نمو النواة البلورية، أو بشكل عام نمو البلورة، تعتمد هذه المرحلة بشكل رئيس على حركية الوحدات البنائية في ساحة التبلور (وهو النطاق الضيق من المادة الأم، المحيط مباشرة بالنواة البلورية)، وآلية ارتباطها بسطح البلورة. درست هذه الحركية بالتفصيل من قبل [10]، [11] وطورت في مرحلة لاحقة من قبل [12]، انطلاقاً من حقيقة أن الوحدات البنائية، في أثناء النمو، تسعى أولاً للتوضع على سطح البلورة النامية في الأماكن التي توفر لها أكبر حد من الاستقرار ويكسبها أكبر قدر من الطاقة، إذ حُسبت الطاقات المكتسبة نتيجة تجاذب الشوارد متعاكسة الشحنة، (اعتماداً على قانون كولوم (Coulomb law))، في أماكن محتملة من سطح البلورة والمقارنة بينها، وتصميم نموذج، (الشكل 9)، لبلورة مؤلفة من شوارد متعاكسة الشحنة (ملح الطعام مثلاً)، يوضح مواقع ثلاثة توضع محتملة، والطاقة المكتسبة في كل موقع، إذ يلاحظ أن الطاقة المكتسبة في الموقع 1 (جذب من قبل ثلاث شوارد) هي الكبرى، مما يجعله الموقع الأنسب، لتوضع شاردة جديدة، واكتساب أكبر قدر من الطاقة، مقارنة بالموقعين الآخرين.



الشكل (10) المواقع الممكنة لتوضعات واحداث بنائية جديدة، على سطح شبكة بلورة ملح الطعام [12] الطاقة المكتسبة نتيجة التوضع في الموقع 1:  $0.8738 e^2/a$  في الموقع 2:  $0.1806 e^2/a$  في الموقع 3:  $0.0662 e^2/a$  شحنة الإلكترون،  $a$  أقصر مسافة بين الشوارد المتجاورة

عند نمو البلورة تُشغل أولاً الأماكن الشاغرة في سطوح، وأضلاع، وزوايا الشبكة البلورية، كون التوضعات في هذه المواقع، تكسب البلورة الطاقة الكبرى، بعد ذلك تتابع سلاسل الشوارد نموها، بتوضعات متكررة (التوضع في الموقع 1)، قبل تشكل سلاسل جديدة (الموقع 2)، وقبل توضع شاردة حرة، على سطح الشبكة المستوية (الموقع 3). توفر



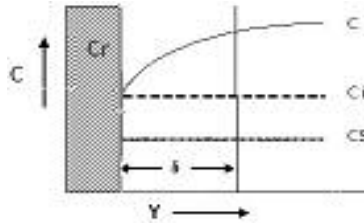
الحركية السريعة للوحدات البنائية على سطح البلورة (الانتشار السطحي surface diffusion)، المواقع المناسبة للتوضعات المتكررة، التي تعمل على تحقيق النمو المستوي للوجوه البلورية.

يُشترط لبدائية تشكل مستوي شبكي جديد (الموقع 3) بذل عمل كبير (الفقرة 1-1-3)، للتغلب على حاجز طاقي energy barrier ملحوظ، ولا يمكن ذلك إلا بزيادة مدى التجاوز، وتشكل نوى ثنائية الأبعاد، على سطح الشبكة المستوية، وذلك في المواقع المفضلة (الزوايا، الأضلاع)، إذ تمتلك هذه النوى، عدداً كافياً من المواقع المناسبة، لجذب مزيد من الوحدات البنائية، ومتابعة النمو.

### 2.2.1 عمليات الانتقال

يقصد بذلك انتقال الكتلة Mass transfer أو الانتشار Diffusion في الوسط المغذي (محاليل صهارات، غازات)، وانتقال الحرارة Heat transfer (التدرج الحراري في البلورة، ومحيطها)؛ إذ يؤدي انتقال الكتلة (الانتشار) الدور الرئيس في نمو البلورات من المحاليل، في حين يؤدي انتقال الحرارة الدور الأهم عند التبلور من الصهارات.

**التبلور من المحاليل:** تكتسب عملية الانتشار أهمية خاصة عند نمو البلورات في المحاليل (المحاليل المائية وكذلك صهارات السبائك Alloy melts)، إذ تقوم البلورة النامية بجذب جزيئات المادة المنحلة من المحلول، في حين أنها تتردّ المحل، وبذلك يتناقص تركيز الطور المنحل أمام جبهة النمو (Growth front) وتتشكل طبقة حدودية (ساحة التبلور) بسماكة  $\delta$  (الشكل 11)، وتتصف هذه الطبقة بانخفاض تركيزها وارتفاع درجة حرارتها النسبية (كون عملية التبلور ناشرة للحرارة exothermic)، لذا فإنها تقاوم إلى حد كبير انتشار المادة المنحلة باتجاه البلورة النامية لمتابعة نموها. تتعلق سماكة الطبقة الحدودية  $\delta$  بسلوك تيارات الحمل convectional currents الناتجة عن حرارة التبلور. ويمكن الحد من تأثيرها السلبي في نمو البلورة بتحريك البلورة الدائم أو دورانها خلال عملية التبلور.



الشكل (11) تغير التركيز أمام أحد وجوه بلورة، خلال نموها في محلول

بلورة،  $\delta$  سماكة طبقة الانتشار،  $C_s$  تركيز المحلول المشبع،  $C$  تركيز المحلول فوق المشبع،  $C_i$  تركيز المادة المنحلة على سطح من سطوح البلورة (الوجه hkl مثلاً)،  $Y$  المسافة (الابتعاد) عن الوجه البلوري.

يعبر عن كمية المادة المنتشرة في المحاليل فوق المشبعة، خلال واحدة سطوح الطبقة الحدودية، في واحدة الزمن، بتدفق الانتشار، الذي يُحدد بالاعتماد على قانون فيك للانتشار Fick's law of Diffusion، الذي يربط بين تدفق الانتشار، وتغير التركيز بالعلاقة الآتية:

$$(6) \quad \mathbf{J} = \mathbf{D} (\mathbf{c} - \mathbf{c}_i) / \delta$$

[J تدفق الانتشار  $mol/m^2s$ ، D عامل انتشار المادة المنحلة في المحلول المشبع  $(m^2/s)$ ، C تركيز المحلول  $mol/m^3$  فوق المشبع،  $C_i$  التركيز على الطبقة السطحية للبلورة، أو الوجه البلوري (hkl)،  $\delta$  سماكة الطبقة الحدودية (m)].

وعلى اعتبار أن عملية توضع الواحدات البنائية على السطوح (الوجوه) المغلفة للبلورة خلال عملية النمو، تفاعل من الدرجة الأولى، يمكننا تطبيق العلاقة:

$$(7) \quad \mathbf{J} = \mathbf{K}_F (\mathbf{c}_i - \mathbf{c}_s)$$

[ $C_s$  تركيز المحلول المشبع،  $K_F$  ثابت سرعة التفاعلات في الطبقة الحدودية للوجه (hkl) ويتغير بتغير الاتجاهات البلورية]

نظراً إلى صعوبة تحديد التركيز  $C_i$  عند الوجه (hkl)، يمكننا تجنبه (عند افتراض توازن مستقر بين انتشار الواحدات البنائية، وسرعة توضعها على الوجه)، وذلك من المعادلتين (6 و 7)، ونوصل بذلك إلى حساب سرعة النمو، حسب معادلة بيرتهود [13] Berthoud:

$$(8) \quad U = \frac{ds}{dt} = J \cdot V_m \frac{(C - C_s)}{\delta/D + 1/K_F} \cdot V_m$$

$V_m$  الحجم المولي  $m^3/mol$

إذ يمثل مقام الكسر في العلاقة (8)، مقدار مقاومة الوسط لانتقال المادة، ويتكون من حدّين؛ الأول هو مقاومة الانتشار  $\delta/D = 1/K_d$ ، والثاني  $1/k$  هو مقاومة الطبقات الحدودية ويتعلقان بدرجة الحرارة ومدى فوق الإشباع. ففي الوجوه البلورية ذات سرعات التشكل العظمى ( $K_F \rightarrow \infty$ )، تتناقص سرعة انتشار المادة المنحلة، عبر الطبقة الحدودية إلى حدها الأدنى متحكمة إلى حد كبير في سرعة النمو الخطية، أما عندما تأخذ  $K_F$  قيمة محددة صغيرة نسبياً، فإن سرعة العمليات الحركية للواحدات البنائية وتوضعها على المستويات السطحية للبلورة، هي التي تتحكم بشكل أكبر في سرعة النمو الخطية، وعلى ذلك فإنه لا يمكن تفسير تعدد وجوه البلورات خلال نموها، إلا عندما تأخذ  $1/K_F$  قيمة محددة، تختلف باختلاف الاتجاهات البلورية.

لإنجاح عملية الإنماء البلوري، يجب الاهتمام بشكل خاص، بسلوك عملية الانتشار في محلول النمو، ولزوجة الوسط، واختيار التركيز المناسب لفوق إشباعية المحلول، كون كل مما سبق يؤدي دوراً كبيراً في عملية الإنماء البلوري، من حيث نوعية، البلورة

المصطنعة وحجمها وشكلها. وبشكل عام تبلغ السرعة الوسطية لنمو البلّورات من المحاليل 1mm/day

**التبلور من الصهارات:** يؤدي فرط التبريد  $\Delta T$ ، عند التبلور من الصهارات الدور الأساسي في عملية حركية الجزيئات، وتوضعها على سطح البلورة، ويكون للنقل الحراري، وليس للانتشار، الأثر الأكبر على السرعة الخطية لنمو البلورة، المحددة حسب [6] بالعلاقة:

$$u = \lambda_{cr} (dT|dy)_{cr} - \lambda_L (dT|dy)_L \Delta H \cdot Q_{cr}$$

$\lambda_L$ ،  $\lambda_{cr}$  الناقلية الحرارية thermal conductivity في البلورة، والصهارة بالترتيب،  $(dT|dy)_L$ ،  $(dT|dy)_{cr}$  التدرج الحراري في البلورة، والصهارة بالترتيب،  $\lambda$  الابتعاد العمودي عن جبهة النمو،  $\Delta H$  حرارة التبلور،  $Q_{cr}$  كثافة البلورة

حسب العلاقة السابقة، يُمكن نظرياً التوصل إلى سرع خطية كبيرة لنمو البلّورات وذلك عند المحافظة على تدرج حراري كبير في البلورة، وصغير في الصهارة. إلا أنه من الصعب عملياً التحكم بالتدرج الحراري سواء في البلورة، أو في الصهارة، لذا لا يمكن التوصل إلى سرع النمو الكبيرة، إلا عند إنماء بلّورات المواد، ذات الناقلية الحرارية الجيدة (مثلاً؛ سرعة نمو البلّورات المعدنية، أكبر بكثير من سرعة نمو البلّورات الشاردية) تبلغ سرعة نمو البلّورات من الصهارات وسطياً 50-100 mm/day.

**التبلور من الغازات (الأبخرة):** عند التعبير عن سرعة نمو بلورة، بكمية المادة المتوضعة، على أحد وجوهها، في وحدة الزمن، أي  $dm/dt$ ، فإن هذه السرعة، وحسب النظرية الحركية للغازات Kinetic theory of gases، تتناسب طردياً مع مقدار التجاوز  $\Delta P$ ، وعكساً مع الكتلة المولية  $M$  حسب العلاقة:

$$dm/dt \sim \alpha \Delta p / \sqrt{2\pi MCT}$$

$\alpha$  عامل التكاثر، ويساوي 1 بشكل عام،  $R$  ثابت الغازات العام،  $T$  درجة الحرارة المطلقة)

وتبلغ السرعة الوسطية لنمو البلّورات من الغازات 0.1-0.5 mm/day تقريباً

### 3.1 المبادئ المورفولوجية

#### 1.3.1 أشكال البلّورات

يتشكل في حال النمو الحر للبلّورات (دون إعاقة) جسم بلّوري متعدد الوجوه polyhedron [14] ويكون هذا الجسم، من حيث الشكل Form (مجموعة الوجوه المكونة للبلورة عدداً، ومساحة)، والهيئة Habit (المقاييس النسبية للوجوه البلّورية)، محدداً تماماً، على أن تتم عملية النمو في حالة التوازن، وأن لا تتجاوز أبعاد البلورة النامية  $1\mu m$  (شكل التوازن equilibrium form)، الذي يخضع لشروط جيبس

Gibbs [15] لتوازن بلورة ذات حجم محدد معطى بالعلاقة:

$$\sum_n \sigma_n F_n = \text{minimum}$$

(  $\sigma_n$  الطاقة الحرة السطحية للوجه البلوري  $n$ ،  $F_n$  مساحة الوجه  $n$  )

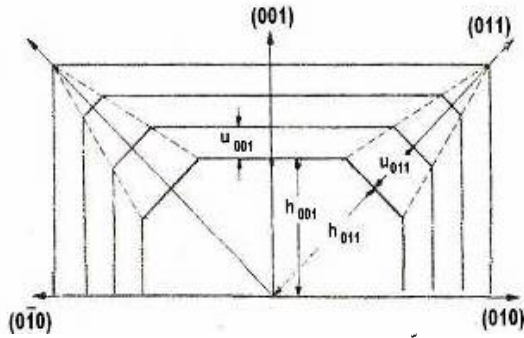
وحسب العلاقة السابقة، فمن بين الأشكال البلورية المحتملة جميعها، فإن شكل التوازن (الشكل النهائي للبلورة)، هو الشكل الذي تتمتع وجوهه، بالحد الأدنى من الطاقة السطحية، وحل هذه العلاقة يقودنا إلى ما يعرف بعلاقة Wulff:

$$\sigma_1/h_1 = \sigma_2/h_2 = \sigma_n/h_n = \text{Const}$$

(  $h_n$  المسافة بين مركز البلورة والوجه  $n$ ، وتتناسب طردياً، مع سرعته الخطية  $u$  )

تبين العلاقتان السابقتان، أن سرعة النمو الخطية لوجه، تتناسب مع طاقته السطحية  $\sigma$ ، كما أن الوجوه ذات سرع النمو المتساوية تتمتع بالشكل نفسه، وأن البلورة النامية تتغلف بالوجوه منخفضة الطاقة، أي الوجوه ذات سرع النمو الخطية  $u$  المنخفضة نسبياً.

يوضح الشكل (12) مثلاً عن تغيير شكل بلورة كلور الصوديوم انطلاقاً من الوجوه البلورية  $\{001\}$   $\{011\}$  عند نموها في محلول فوق مشبع، ونظراً لأن  $u_{011} > u_{001}$  في بلورة NaCl، فإن البلورة تتغلف بالوجوه  $\{001\}$  لتشكل في المرحلة النهائية لنموها، بلورة مكعبة.



الشكل (12) تغيير شكل وجوه بلورة كلور الصوديوم وعددها عند نموها في محلولها فوق المشبع [9].  $u$  سرعة النمو الخطية،  $h$  المسافة المركزية

ونظراً إلى أنه لا يمكن المحافظة على حالة التوازن خلال عملية إنماء البلورات، فلا يصح تطبيق العلاقات السابقة على أشكال البلورات المصطنعة الكبيرة، كون سرعات نمو الوجوه المختلفة لا تعود تتناسب مع طاقاتها السطحية، كما أنها يمكن أن تتغير نتيجة أي اضطراب خلال عملية النمو، وخاصة في المحاليل، حيث تختلف الوجوه في امتزازها

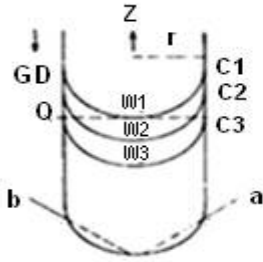
(adsorption) للمادة المنحلة (نتيجة ظروف الإنماء؛ مادة المحل، المواد المضافة إلى المحلول، درجة فوق الإشباع، درجة حموضة الوسط PH وغيرها..)، مما يؤدي إلى اختلاف في أشكال وهيئات البلورات المصطنعة، عن أشكالها المتوازنة، وكمثال على هذا الاختلاف؛ بلورة NaCl، التي تأخذ الشكل {100} عند نموها في محاليل مائية نقية، وتأخذ الشكل {100}+{111} عند إضافة اليوريا (Urea)، أو الشكل {100}+{110} عند إضافة الغلايسين Glycine، علماً بأن اليوريا، والغلايسين لن يدخلوا مطلقاً في البناء البلوري لكلور الصوديوم.

### 2.3.1. المورفولوجيا الداخلية

تؤدي ظروف النمو عند إنماء البلورات الأحادية ولاسيما البلورات المطعّمة، إلى ظهور عيوب في البنية الشبكية للبلورة (نقطية، خطية، مستوية) [16]، [17]، مما يؤدي إلى عدم تجانسها (heterogeneity)، كما يفقد البلورة كثيراً من ميزاتهما، لذا يجب تلافي تشكل العيوب البلورية، والعمل على تجانس البلورة لأقصى حد ممكن. وذلك باستخدام مواد أولية نقية جداً (الفقرة 4.1)، وتحضير نواة بلورية مثالية، موجهة بالشكل المطلوب، وخالية من العيوب وآثار التوتر (الإجهاد). كذلك باختيار ظروف النمو المناسبة (سرعة النمو، التدرج الحراري، الحفاظ على جبهة نمو مستوية وغيرها)، أما عدم التجانس الناتج عن عدم الانتظام في توزيع تراكيز مكونات البلورة، الذي سبق وأن تطرقنا إليه في الفقرة 1-1، فنعود إليه فيما يلي بالتفصيل، مع ذكر العوامل التي تساعد على تجنبه.

### 1.2.3.1 الأحملة أو التحزرات

تطلق هذه المسميات على الطبقات الموازية لجبهة النمو، (الشكل 13) التي تبدي تغيراً (مستمراً أو متقطعاً) في تركيز المكون المضاف. وتبلغ سماكة الطبقة نحو  $10^{-2}$ - $10^{-4}$  cm، هذا النمط من عدم التجانس، هو الأكثر شيوعاً، وتعود أسبابه بشكل عام لعدم ثبات سرعة النمو، نتيجة تذبذب درجة الحرارة أو الحوادث المرافقة لعمليات الانتقال (المادة، الحرارة) أو تباين معاملات التوزيع وغيرها. إلا أن الأسباب الرئيسية تختلف باختلاف طريقة الإنماء ومعاملاتها، ومن أهمها سرعة دوران كل من البلورة وبوتقة الإنماء، وتيارات الحمل convections، والتدرج الحراري للجبهة (البلورة، الصهارة)، وتتأثر الحقل الحراري، ومقدار تقعر *curvature* جبهة النمو، والتأثير المتبادل بين هذه المعاملات، يمكن تجنب تشكل هذه الطبقات، في مثال طريقة شوخرالسكي (Czochralski=CZ) لإنماء البلورات [الفقرة 4.3] بالسماح للبلورة بالدوران مع تثبيت بوتقة النمو، والحفاظ على الحد الأدنى للتدرج الحراري في البلورة.



الشكل (14) عدم تجانس توزع المكون الضيف في المقطع العرضي Q لبلورة، وتشكل الصفائح a, b على جبهة النمو GD اتجاه النمو، Z محور البلورة، Wn جبهات النمو وتحركها مع الزمن. Cn تركيز المكون الضيف.

الشكل (13) أحزمة بلورة سببيل أحادية مطعمة بالكروم المشع  $^{51}\text{Cr}$ ، وعلاقتها مع سرعة دوران البلورة عند إنمائها بطريقة (CZ) (التكبير 2X) [18]. القسم العلوي (50) دورة/دقيقة) الأوسط (100 د/د) السفلي (150 د/د).

### 2.2.3.1 عدم تجانس المقاطع العرضية

في حال التوزيع اللامتجانس لمكونات البلورة في اتجاه النمو ( $k_0 \neq 1$ ) يكون لا متجانساً أيضاً في المقطع العرضي Q للبلورة المتعامد مع اتجاه النمو، (الشكل 14)، وذلك لكون المقطع العرضي يتألف من نطاقات ممرزة، تنمو بشكل متتابع زمنياً من المركز نحو المحيط، مما يؤدي إلى تغير في تركيز المكون الضيف، فإذا كان ( $k_0 < 1$ ) يزداد تركيزه نحو الخارج  $C_1 < C_2 < C_3$  ويحدث العكس عندما يكون ( $k_0 > 1$ ) أي يتناقص التركيز نحو الخارج  $C_1 > C_2 > C_3$ .

### 3.2.3.1 تشكل الصفائح البلورية

يقصد بها السطوح المستوية الصغيرة التي تنمو على تحذب جبهة النمو وهي مستويات بطيئة النمو نتيجة الامتزاز الانتقائي selective adsorption للشوائب، وهي بذلك، وجوه بلورية بدائية يمكن أن تنمو لتغلب البلورة، تتعلق مساحة هذه السطوح، بمدى انحناء خط تساوي درجات حرارة انصهار البلورة (الشكل 14) إذ تبدأ الصفائح بالتشكل في درجات حرارة أخفض بقليل من درجة حرارة الانصهار، وتنمو، نتيجة اختلاف معامل التوزيع  $k_F$  على هذه الصفائح، عن معامل التوزيع  $k_0$  على بقية جبهة النمو المحدبة، مما يؤدي إلى ازدياد عدم تجانس التوزيع في حال ( $k_0 < 1$ ) يكون  $k_0$  على الصفائح أكبر من  $k_0$  على جبهة النمو المحدبة) يمكن تجنب ظهور الصفائح، باستخدام نواة بلورية موجهة، والإنماء وفق اتجاه بلوري مناسب، أو التخفيف من تحذب جبهة النمو (منحنى تساوي حرارة الانصهار)، وذلك بجعل البلورة تدور حول نفسها في أثناء عملية الإنماء، أو بزيادة التدرج الحراري في وعاء (بوتقة) النمو.

## 4.1 المواد الأولية

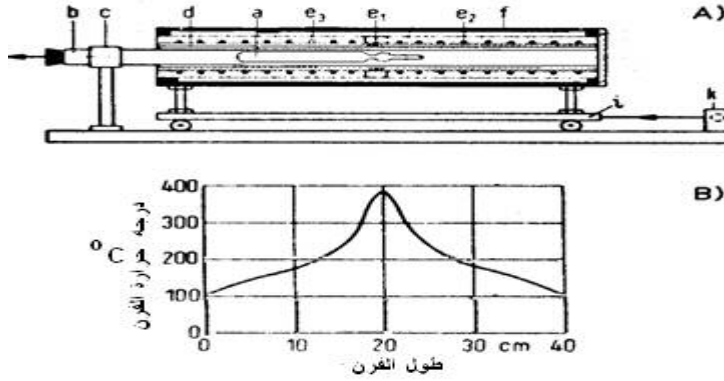
تتطلب معظم استخدامات البلورات الأحادية، أقصى درجات النقاء الكيميائي لمكوناتها، التي قلما تتوفر في منتجات الصناعة الكيميائية العادية، لذا كان من أول مهام الإنماء، إنتاج المواد الأولية النقية أو تحضيرها إذ تستخدم طرائق مختلفة للتنقية، مثال التنقية بطريقة إعادة التبلور re-crystallization، وذلك بتبريد صهارة المادة المراد إنمائها، وعادة يضاف إلى الصهارة مادة مساعدة (منظفة scavenger) تتفاعل مع المواد أو العناصر غير المرغوب بها لتشكل مركبات طيارة، وتتبخر حاملة معها تلك المواد. أو التنقية بطريق التصعد sublimation، أو بطرائق كيميائية خاصة (كطريقة الاستخلاص extraction)، ويتم التأكد من نقاء المادة وتجانسها باستخدام تقانات التحليل بالأشعة السينية.

## 2. طرائق إنماء بلورات من الطور الغازي

على الرغم من الأهمية العلمية الكبيرة لإنماء البلورات من الطور الغازي في دراسة نمو البلورات إلا أنها لم تدخل حتى الآن مجال الإنماء التجاري. تستخدم طرائق إنماء البلورات من الطور الغازي عندما يراد إنماء بلورات الأطوار، منخفضة درجة الحرارة، لبلورات متعددة الأشكال polymorphous أو عند إنماء بلورات تتفكك أو تتغير خصائصها في حال انحلالها، أو انصهارها بحيث لا يمكن إنمائها من محاليلها أو صهاراتها. وفيما يلي نورد بعض طرائق الإنماء من الطور الغازي.

## 1.2 إنماء البلورات بطريقة التوضع

وهي عملية معاكسة لعملية التصعد، لذا تدعى أيضاً (Desublimation)، ويستعمل لذلك بوتقة إنماء مفرغة من الهواء تتوضع أفقياً أو عمودياً وتحتوي على المادة الأولية، يحيط بالبوتقة فرن كهربائي متحرك، يمكن التحكم بحرارته إلكترونياً، لضمان تدرج حراري منتظم في البوتقة. ويمثل الشكل (15) مخططاً مبسطاً لجهاز إنماء بلورة CuCl بعملية تبلور الطور الغازي عند رفع درجة حرارة الفرن إلى درجة حرارة تبخر المادة الأولية، تتطلق الأبخرة متوجهة نحو القسم الأبرد من البوتقة، حيث تبرد ببطء مشكلة تجمعات من أعداد كبيرة من البلورات الصغيرة (تجمع لنوى بلورية)، في حين أن إنماء البلورة الأحادية يحتاج إلى نواة بلورية وحيدة، مما يتطلب خبرات عملية، تتناول شكل البوتقة، والتحكم الجيد بالحرارة، وكمثال عن إنماء البلورات الأحادية بهذه الطريقة، إنماء بلورة الطور منخفض الحرارة لكلوريد النحاس الأحادي CuCl، المستخدمة كعنصر كهروضوئي electrooptical element في الصناعات الالكترونية {حرارة الانصهار = 422 °C Tm، درجة التحول إلى الطور عالي الحرارة 407 °C، تناظر الشكل البلوري منخفض الحرارة؛ الجملة البلورية المكعبة (Td - 43m)}.



الشكل (15)

### (A) جهاز الإنماء من الطور الغازي [19] (B) التدرج الحراري على طول الفرن

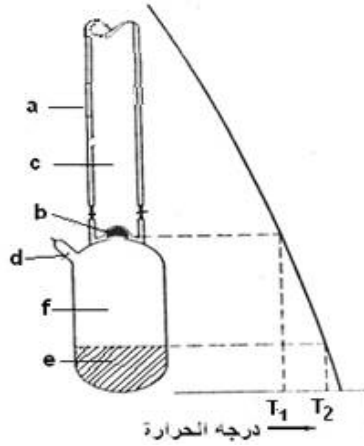
a: بوتقة الإنماء، b: أنبوبة حماية من الكوارتز، c: حامل الأنبوبة، d: أنبوب اسطواني من الكوارتز، e<sub>3</sub>, e<sub>2</sub>, e<sub>1</sub>: وشائع تسخين، f اسطوانة خارجية من السيراميك، عربة متحركة حاملة للفرن، k محرك يتألف الجهاز من فرن اسطواني محمول على عربة، تتحرك ألياً بسرعات ثابتة ( $3.10^{-8}$ – $3.10^{-4}$  m/s)، يُسخن الفرن بواسطة ثلاث وشائع كهربائية e<sub>1</sub>, e<sub>2</sub>, e<sub>3</sub>، يمكن التحكم بحرارة كل منها بشكل مستقل، مما يتيح تغير حرارة الفرن بسرعة ثابتة ضمن مجال واسع. يحيط الفرن بأنبوب حماية من الكوارتز (b)، مفرغ من الهواء ويتضمن بوتقة الإنماء (a)، وهي عبارة عن أنبوب من الكوارتز، مفرغ من الهواء أيضاً، ويحوي المادة الأولية CuCl بعد التأكد من نقائها، طرفه الأول محكم الإغلاق، وينتهي طرفه الآخر، بشكل مميز بغرض الحصول على النواة البلورية المناسبة، ويتألف من أنبوب شعري، تليه فسحة كروية، ثم تضيق يقود إلى حجرة نمو البلورة. تجري عملية الإنماء، بتفريغ أنبوبة الكوارتز، وبوتقة الإنماء من الهواء ( $2.10^{-6}$  Torr)، ومن ثم سحب الفرن المحيط بالبوتقة بسرعة  $5.5 \cdot 10^{-4}$  m/s (سرعة نمو البلورة)، وعندما تصل طلائع CuCl إلى نطاق درجة الحرارة العظمى في الفرن، تتصاعد أبخرته، وتتبلور في الأنبوب الشعري الواقع في نطاق أبرد من الفرن ( $T < 407^\circ\text{C}$ )، حيث يتشكل عدد كبير من البلورات الصغيرة، التي ينمو بعضها خلال تضيق حجرة النمو، يبرز منه بشكل عام بليرة واحدة، تمثل النواة البلورية، التي تتابع نموها في حجرة النمو مشكلة بلورة أحادية لكلوريد النحاس. تتميز هذه الطريقة، بنقاء البلورات النامية، وخلوها من العيوب البلورية، وأثار الإجهاد، ومن مساوئها تشكل عدد كبير من النوى البلورية، التي تصعب مهمة الانتقاء. وصعوبة التحكم الدقيق بدرجة الحرارة، وطول مدة الإنماء التي قد تمتد إلى أسابيع وأشهر. تبلغ أقطار البلورات



المصطنعة بهذه الطريقة 1-2 cm، وأطولها 2-5 cm. ومن أبرز البلّورات المصطنعة، بلّورات المعادن (مثال الزنك، الكادميوم، السيليسيوم، الترابية النادرة)، الفلوريدات مثال (فلوريد الليثيوم، فلوريد الكالسيوم، فلوريد الماغنيزيوم)، وبعض بلّورات المواد العضوية مثال الأنتراسين ( $C_{14}H_{10}$ ).

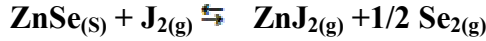
## 2.2 الإنماء بتفاعلات النقل الكيميائي

يختلف طريق الإنماء بتفاعلات النقل الكيميائي [20], [21]، عن الطريقة السابقة، بكون انتقال الأبخرة إلى بوتقة النمو، يتطلب وجود مادة مساعدة (الهيدروجين، الهالوجينات، أو المركبات الهالوجينية)، حيث تتفاعل هذه المواد، بشكل عام، مع المادة الأولية في النطاق عالي درجة الحرارة من بوتقة النمو، لتتطلق أبخرة التفاعل، وتنتقل إلى القسم الأبرد من البوتقة حيث تتفكك مشكلة المادة المراد إنماء بلّوراتها. يوضح الشكل (16) مخططاً مبسطاً، لجهاز إنماء بلّورات أحادية، حسب طريقة تفاعلات النقل الكيميائي، في مثال إنماء بلّورات الطور منخفض الحرارة للمركب ZnSe؛ الجملة البلورية المكعبة ( $T_d - 43m$ ). ( $T_m = 1515 \pm 20^\circ C$ ، درجة حرارة التحول إلى الطور عالي درجة الحرارة  $800^\circ C$ ).



الشكل (16) إنماء بلّورات أحادية بطريقة تفاعل النقل الكيميائي [22]، والتدرج الحراري في الفرن. a: أنبوب من الكوارتز، b النواة البلّوري، نافذة مراقبة، d: فوهة إدخال المواد المتفاعلة f: بوتقة النمو، e: المادة الأولية

يستخدم في هذه الطريقة، جنين بلّوري، يثبت في القسم العلوي من بوتقة النمو، ويستعمل اليود J، بشكله الغازي، كمادة ناقلة، حيث يتفاعل مع المادة الأولية الصلبة في بوتقة النمو، المفرغة مسبقاً من الهواء، في درجة الحرارة  $T_2$  حسب المعادلة:



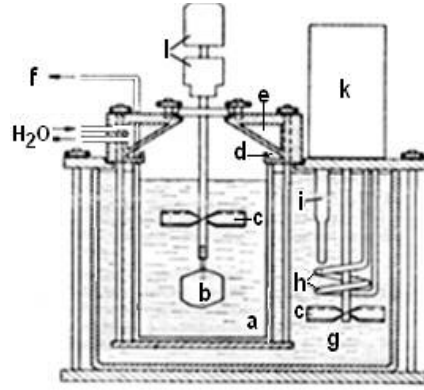
تنتقل نواتج التفاعل نحو القسم العلوي، الأبرد، من البوتقة، حيث ينعكس التفاعل في درجة الحرارة  $T_1$  ( $T_1 < T_2$ )، وتعمل نواتج هذا التفاعل، على إمداد النواة البلورية بأبخرة المادة الأولية، لينمو إلى بلورة أحادية؛ ZnSe، تتمتع هذه الطريقة بمميزات الطريقة السابقة ومساوئها نفسها التي تضاف إليها إمكانية دخول المادة الناقلة في بنية البلورة المصطنعة. تنمو البلورات بهذه الطريقة ببطء شديد، حيث يستغرق نمو بلورة بالأبعاد  $2 \times 1.5 \text{ cm}$ ، نحو 60 يوماً، وقد أثبتت هذه الطريقة فعاليتها، في إنماء بلورات أنصاف النواقل من الأكاسيد، السولفيدات.

### 3. طرائق إنماء البلورات من المحاليل

تشمل عمليات الإنماء جميعها، التي تكون فيها المادة المراد إنمائها منحلّة في مادة أخرى، حيث تتبلور، على شكل بلورة أحادية، عند تبريد المحلول، أو انتزاع المحل منه بالتبخّر. يمكن للمحل أن يكون ماء أو مواد عضوية أو صهارات (صهارات أملاح، صهارات معادن). تجري عمليات إنماء البلورات من المحاليل، إما في الظروف العادية من الضغط والحرارة (low temperature Growth)، أو تحت ضغوط مرتفعة ودرجات حرارة عالية (hydrothermal Growth)، تبعاً لذلك هناك طرائق لإنماء البلورات في الحالتين، ولضرورة الإيجاز، نورد فيما يلي طرائق الإنماء في درجات الحرارة العادية فقط.

#### 1.3 إنماء البلورات بطريقة التبريد

يتم إنماء البلورات بهذه الطريقة بتبريد محلول مشبع للمادة المراد إنمائها، في وعاء (وعاء النمو)، تتوزع فيه الحرارة توزعاً متجانساً. تتناسب هذه الطريقة في الإنماء بشكل خاص بلورات المواد شديدة الانحلالية، وذات معامل حرارة انحلال مرتفع Solubility temperature coefficient، ومتسعة المجال شبه المستقر. من الأمثلة المهمة للبلورات المصنعة بطريقة التبريد؛ بلورات المواد الكهروضغطية piezoelectric؛ مثال طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم Potassium sodium tartrate ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )، وفوسفات البوتاسيوم ثنائية الهيدروجين ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP)، وفوسفات الأمونيوم ثنائية الهيدروجين (ADP) [9]. [23]. يوضح الشكل (17) شكلاً تخطيطياً لجهاز الإنماء البلوري بطريقة التبريد (ويستخدم أيضاً للإنماء بطريقة التبخّر) [19] يتألف الجهاز من حوض مائي يحيط بوعاء النمو، يضمن توزعاً متجانساً للحرارة في وعاء النمو ويتم التحكم بحرارته إلكترونياً بشكل مبرمج. يحوي وعاء النمو محلولاً مشبعاً للمادة المراد إنمائها، مزود بخلاط دوراني يدور ألياً ويعمل على الخلط المستمر للمحلول ويضمن تجانس المستمر. يحمل ذراع الخلاط في نهايته نواة بلورية موجهة مسبقاً توجيهها مناسباً، لينمو إلى بلورة أحادية.



الشكل (17) جهاز مركب لإتماء البلورات بطريقتي (التبريد أو التبخر) [19]

a: محلول مشبع، b: بلورة، c: خلاط، d: مجرى نواتج التكاثف، e: مبرد الغطاء، f: السحب إلى المضخة المكروية g حوض ماء، h: وشيعة حرارية، i ميزان حرارة، k منظم درجة الحرارة، I محرك الدوران

لإنماء البلورات الأحادية لطرطرات الصوديوم والبوتاسيوم (بلورات معينة مستقيمة  $D_2-222$ )، يحضر محلوله المشبع في درجة الحرارة  $30^\circ C$ ، علماً بأن هذا الملح يتفكك عند درجة الحرارة  $38^\circ C$ ، ويصفي المحلول بعناية في وعاء النمو المسخن إلى درجة حرارة المحلول المشبع نفسها تقريباً، بعد ذلك يوضع في المحلول نواة بلورية (1mm-1cm) معلقة بواسطة سلك بلاتيني، أو خيط حريري، ويتم خفض درجة حرارة المحلول ببطء وفق برنامج محدد، حتى درجة حرارة الغرفة إذ نحصل في ظروف النمو الحر للبلورة على بلورة أحادية مكتملة الوجوه *idiomorphic crystal*. إلا أنه وبشكل عام، فإن البلورات الأحادية مكتملة الوجوه غير مرغوب فيها من الناحية التقنية، والصناعية، التي تفضل الأشكال البلورية المكعبة، أو متوازيات السطوح المحددة بالوجوه من النوع  $\{001\}\{010\}\{001\}$ ، التي يمكن قصها بسهولة إلى شرائح، متساوية المساحة والسماكة، موازية للوجه (100)، ولهذا الغرض يتم الإنماء المتعدد في أوعية نمو، مقسمة إلى حجرات مربعة، ويوضع في كل حجرة جنين بلوري، مقطوع حسب الوجه (001)، وبذلك فإن البلورة تنمو موازية لهذا الوجه، ومحددة بجدران الحجرة المربعة الجانبية. تبلغ سرعة النمو الخطية للوجه (001) في البلورات الجيدة  $5.10^{-8} m/s$ ، وذلك عند خفض درجة الحرارة بمعدل  $0.5^\circ C/day$ ، وتصل أبعاد البلورات النامية إلى  $2 \times 10 \times 15 cm$  تقريباً، خلال أربعة أسابيع.

تتميز طريقة الإنماء بالتبريد، بسهولة إنماء بلورات أحادية كبيرة، و مكتملة الوجوه، لعدد كبير من المواد، ومن سيئاتها إمكانية التشكل التلقائي لعدد كبير من النوى في أثناء التبريد، وتشكل محتبسات من المحلول في البلورة.

### 2.3 إنماء البلورات بطريقة التبخر

يحافظ، في هذه الطريقة، على ثبات درجة حرارة المحلول المشبع في وعاء النمو، حيث تتبخر المادة الحالة وتتكاثر على غطاء وعاء النمو، (الشكل 17)، ليتم سحبها بشكل مستمر بواسطة مضخة مكروية مبرمجة.

تستخدم هذه الطريقة في إنماء بلورات المواد شديدة الانحلال، إلا أن المعامل الحراري لانحلالها صغير جداً، كما أنها تتمتع بمجال شبه مستقر، متسع بعض الشيء. ومن أمثلة البلورات ذات الأهمية التطبيقية، المصنعة بطريقة التبخر، بلورات كبريتات الليثيوم المائية (LSH)  $\text{Li}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (بلورات أحادية الميل 2- $\text{C}_2$ ، ضعيفة معامل حرارة الانحلال، تستخدم كبلورات كهروضغطية).

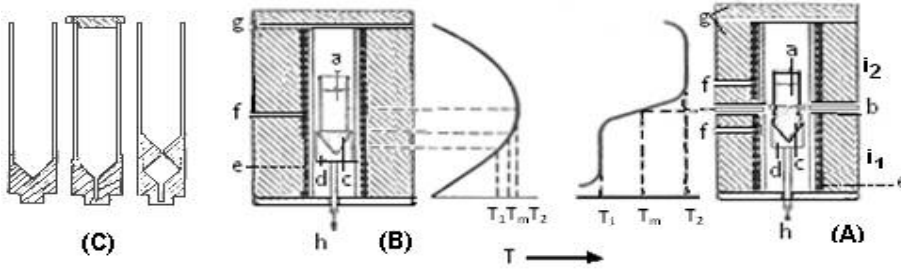
يتم إنماء البلورات الأحادية لكبريتات الليثيوم المائية، بتحضير محلولها المشبع في درجة الحرارة  $80^\circ\text{C}$ ، وتوضع فيه النواة المناسبة، ويترك لتتبخر المادة الحلة في درجة حرارة ثابتة، مع السحب المبرمج للمادة المتكاثفة. وعند اكتمال نمو البلورة، تسحب بقية المحلول، وتبرد البلورة ببطء، وصولاً إلى درجة حرارة الغرفة وتبلغ أبعاد البلورة الأحادية المصنعة  $4 \times 5 \times 12 \text{ cm}$ ، خلال مدة أربعة أسابيع تقريباً، تتمتع هذه الطريقة بميزات ومساوئ طريقة الإنماء نفسها بطريقة التبريد.

### 4 . طرائق إنماء البلورات من الصهارات

تعد طرائق إنماء البلورات من الصهارات أكثر الطرائق شيوعاً لإنتاج البلورات الأحادية. وتختلف طرائق الإنماء باختلاف أسلوب العمل، بين طريقتي سحب بوتقة النمو أو إنزالها. وبين نمو البلورة داخل البوتقة أو خارجها. وبين الطريقة التقليدية (انصهار المادة بشكل كامل) والطريقة غير التقليدية (الانصهار الجزئي للمادة)، كما أنه يمكن تعديل معظم هذه الطرائق لتناسب ظروف الإنماء المطلوبة جميعها؛ كالإنماء في وسط مفرغ من الهواء، أو تحت ضغط عال، أو بوجود غازات خاملة كالأرغون مثلاً، وغيرها. وفيما يلي بعض طرائق الإنماء الرئيسية، بغض النظر عن تصنيفها.

### 1.4 طريقة بريدجمان-شتوكبارغر

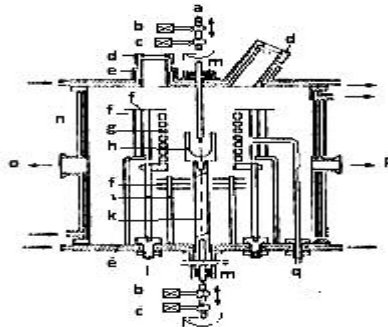
سميت هذه الطريقة باسم العالمين، بريدجمان وشتوكبارغر [6],[24]، لأخذهما بالمبدأ نفسه في الإنماء البلوري، ولكن بطريقتين مختلفتين، ويتلخص هذا المبدأ بصهر المادة المراد إنماء بلوراتها في بوتقة، يجري تمريرها انطلاقاً من النطاق الحار إلى النطاق الأبرد في فرن عمودي، مما يؤدي إلى تبلور المادة. وقد استخدم شتوكبارغر لهذا الهدف فرناً مؤلفاً من قسمين، في حين أن بريدجمان استخدم فرناً مؤلفاً من قطعة واحدة، مما أدى إلى اختلاف شكل المقطع الحراري لفرن شتوكبارغر، (الشكل A18)، عنه في فرن بريدجمان (الشكل B18).



الشكل (18) A. فرن شتوكبارغر [6]، B. فرن بريدجمان [24] والتدرج الحراري في كل منهما، C. بعض أشكال بوتق النمو

a. صهارة، b. مبادل حراري، c. بلورة أحادية، d. حامل البوتقة، e. وشيعة التسخين، f. مزدوجة حرارية، g. عازل حراري، h. اتجاه حركة البوتقة، i<sub>1</sub> القسم الأسفل من الفرن، i<sub>2</sub> (T=T<sub>1</sub>) القسم العلوي (T=T<sub>2</sub>)، T<sub>m</sub> درجة حرارة الانصهار (T<sub>2</sub>>T<sub>m</sub>>T<sub>1</sub>)

ولكي يمكن الحصول على بلورة أحادية، تأخذ البوتق في هذه الطريقة أشكالاً خاصة، مناسبة لتشكل النواة البلورية. فهي اسطوانية بشكل عام، تصنع من الغرافيت، أو أحد المعادن النبيلة، ذات قاعدة مخروطية، تنتهي بأنبوب شعري (الشكل C18)، وقد تم تطوير الفرنين وإدخال تعديلات [19] عليهما، الممثلين في الشكل (18)، وصولاً إلى جهاز واحد شامل، (الشكل 19) يمكن استخدامه أيضاً في طريقة شوخرالسكي (الفقرة 3.4) لإنماء البلورات ومن أهم هذه التعديلات؛ وجود مضخة لتخلية الهواء، أو إدخال غاز خامل، وذلك عند إنماء بلورات المواد الماصة للرطوبة، أو القابلة للتأكسد في درجات الحرارة العالية، مثال؛ الفلوريدات Florides.



الشكل (19) جهاز شامل [19] للإنماء البلوري حسب طريقة بريدجمان-شتوكبارغر، أو طريقة شوخرالسكي - في الخلاء أو تحت تأثير غازات مختلفة.

a: حامل (مبرد بالماء) النواة البلوري، b و c مسننات جهاز الدوران، والسحب، والإنزال، d نوافذ المراقبة، e صفائح عزل مبردة، f: عاكسات الأشعة الحرارية، g: عناصر التسخين (من الغرافيت قابل للاستبدال)، h: بوتقة الإنماء. I حوامل k: قضيب من الغرافيت أو الكورندوم حامل البوتقة، m: جهاز الدوران، n: جدران مزدوجة عازلة o: وصلة مضخة التفريغ، p: صمام جهاز قياس الضغط، q: مزدوجة حرارية لقياس درجة حرارة الفرن.

ومن أمثلة البلورات، ذات الأهمية التطبيقية، والمصنعة بهذه الطريقة، البلّورات الأحادية لفلوريد الكالسيوم  $\text{CaF}_2$  (بلورة مكعبة  $\text{O}_h$ - $m3m$ . درجة حرارة الانصهار  $1405^\circ\text{C}$ ) التي تستخدم استخداماً كبيراً في مجال البصريّات، كعدسات، أو مواشير، أو مرشحات، وغيرها من عناصر التجهيزات البصرية.

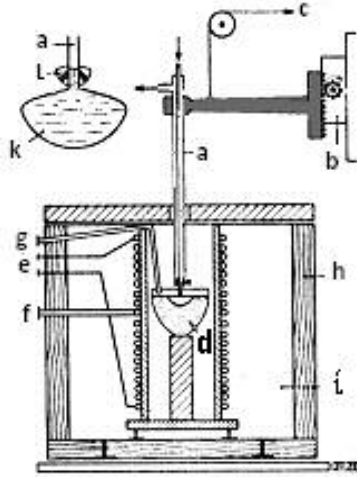
لإنماء بلورة أحادية لفلوريد الكالسيوم، توضع البوتقة في المجال الحراري الأعلى من الفرن، ويخلى الفرن من الهواء حيث تصهر المادة الأولية، وتترك في درجة حرارة أعلى بقليل من درجة حرارة الانصهار عدة ساعات، لطرد الغازات، وصهر الشوائب، التي يمكن أن تؤدي دور النوى البلورية المعيقة لتشكل البلورة الأحادية، ثم تنزل البوتقة آلياً بسرعة  $1.10^{-6}$ - $4.10^{-6}$  m/s تقريباً، حيث يبدأ نمو البلورة في النهاية الشعرية لبوتقة النمو. تأخذ البلورة الأحادية المصنعة، الشكل الاسطواناني للبوتقة، ويمكن إخراجها بسهولة من البوتقة، أو لا تكون ذرات الغرافيت (مادة البوتقة) لا ترتبط، أو تتفاعل مع  $\text{CaF}_2$ ، وثانياً كون معامل التمدد الحراري للغرافيت أصغر بكثير من فلوريد الكالسيوم.

تتميز طريقة بريدجمان-شتوكبارغ بسهولة تقنية الإنماء، مما جعلها الأكثر استخداماً لإنماء عدد كبير من البلورات، ومن سيئاتها: ضرورة توافر أعلى درجات النقاء للمادة الأولية، وعدم تشكل النواة البلورية المناسب أحياناً، وظهور آثار الإجهاد على البلورة نتيجة تماسها المباشر مع جدران البوتقة.

من البلورات المصنعة بهذه الطريقة البلورات النقية، أو المطعّمة للهالوجينات القلوية؛ فلوريدات القلويات الترابية، المعادن، وبعض المركبات العضوية. ويصل طولها إلى نحو 30 cm، وقطرها إلى نحو 20 cm.

#### 2.4 طريقة ناكن - كيروبولوس

ترتبط هذه الطريقة باسمي العالمين اللذين قاما، كل على حدة، وفي الوقت نفسه تقريباً، بتطوير طريقتين متشابهتين لإنماء البلورات من الصهارات، يعتمدان بالمبدأ نفسه، وهو صهر المادة الأولية في بوتقة، توجد داخل فرن اسطواني، ودفعها للتبلور، بواسطة نواة بلورية مبرّدة (حامل النواة مبرّد بالماء) يُسحب من البوتقة، حاملاً معه البلورة الأحادية [6]. ومن خصائص هذه الطريقة؛ تجانس الحرارة على كامل مدى ارتفاع الفرن وارتفاعها إلى أعلى من درجة حرارة انصهار المادة بنحو  $30$ - $70^\circ\text{C}$ ، يوضح الشكل (20) مخططاً لجهاز ناكن - كيروبولوس، وكمثال عن البلورات الأحادية، التي يتم تمييزها بهذه الطريقة، بلورة كلور الصوديوم ( $\text{NaCl}$ )، بلورة مكعبة  $\text{O}_h$ - $m3m$ ، درجة حرارة الانصهار  $802^\circ\text{C}$ ، عناصر بصرية).



الشكل (20) مخطط جهاز الإنماء ناكين-كيروبولوس [6]

a. حامل النواة البلوري المبرد بالماء، b. جهاز سحب حامل النواة، c. حامل جهاز الحركة، d. بوتقة النمو، e. وشيعة حرارية، f. مزدوجة حرارية للتحكم بالحرارة، g. مزدوجة حرارية لقياس درجة الحرارة، h. رقائق من الألمنيوم، i. مسحوق أكسيد المغنيزيوم عازل للحرارة، k، بلورة أحادية، l تجمع بلوري polycrystalline

لإنماء بلورة كلور الصوديوم، يصهر NaCl في بوتقة من الكورندوم (أكسيد الألمنيوم)، في ظروف الجو العادية، ويترك، بعض الوقت، في درجة حرارة أعلى من درجة حرارة انصهاره بنحو  $150^{\circ}\text{C}$  لضمان طرد الشوائب، والغازات، ومن ثم تخفض درجة الحرارة إلى نحو  $850^{\circ}\text{C}$ ، وينزل حامل النواة المبرد حتى ملامسة النواة البلورية سطح الصهارة، وتتابع درجة الحرارة انخفاضها باستمرار وببطء شديد في الفرن، ومن ثم في الصهارة، حيث تنمو النواة البلورية مشكلة بلورة أحادية، وعند وصول قطر البلورة الأحادية إلى القياس المطلوب، يُسحب حامل النواة، مع البلورة، نحو الأعلى، بسرعة  $3.10^{-7} - 1.5.10^{-6} \text{ m/s}$ ، حيث تنمو البلورة في اتجاه معاكس لاتجاه السحب، وذلك حتى استهلاك كامل الصهارة، ثم تفصل البلورة المصطنعة عن الحامل، وتترك لتبرد في درجة حرارة الغرفة مدة 24 ساعة. تأخذ البلورة الأحادية شكلاً اسطوانياً ذا نهاية محدبة (الشكل 20) يتلاءم مع منحنى توزيع الحقل الحراري للفرن.

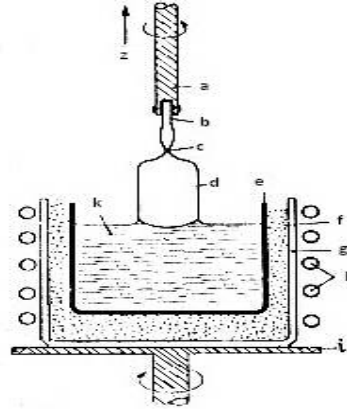
لإنماء بلورات مواد أخرى، ينبغي تعديل بعض ظروف الإنماء السابقة، كاستخدام حامل جنين دوّار، أو إضافة أنابيب تبريد، وبراغي في كثير من حالات الإنماء عدم استهلاك كامل المادة الأولية المنصهرة، ذلك كون الصهارة المتبقية تحوي القسم الأكبر من الشوائب.

تتميز طريقة ناكن-كيروبولوس بنمو البلورة في صهارة شديدة السيولة Fluidity من الأعلى إلى الأسفل دون أن تلامس جدار البوتقة، مما يجنب البلورة كثيراً من العيوب البلورية نتيجة التوتر (الإجهاد) السطحي، أو التلوث بمادة البوتقة. ومن مساوئها، التحدي الكبير لجبهة النمو، وعدم انتظام سرعات النمو، مما يؤدي إلى عدم التجانس فيما يخص توزيع المكون الضيف في البلورات المطعمة. تستخدم هذه الطريقة بشكل أساسي لإنماء البلورات الأحادية للهالوجينات القلوية، من النوعية شديدة النقاء، والمستخدم كعناصر ضوئية، وتبلغ أبعاد البلورات المصطنعة بهذه الطريقة  $10 \times 10 \times 10$  cm تقريباً.

### 3.4 طريقة شوخرالسكي

تعتمد هذه الطريقة على مبدأ طريقة ناكن-كيروبولوس نفسه في سحب البلورة من الصهارة، وقد طوّرت بالأصل من قبل شوخرالسكي لإنماء البلورات الأحادية السلكية wire single crystal [6], [24]، وقد أدخلت تعديلات كبيرة عليها لكي تلبى البلورات المصطنعة متطلبات تقنية محددة، ولاسيما متطلبات البلورات المستخدمة في توليد أشعة الليزر، أو كأصناف نواقل.

تعمل طريقة شوخرالسكي بشكل عام دون التبريد المائي لحامل النواة البلورية، ويستخدم للتسخين، وشيعة توتر عال، تختلف وضعيتها، عن طريقة ناكن-كيروبولوس، لايكاد يتجاوز ارتفاعها ارتفاع البوتقة. يمثل الشكل (21) شكلاً تخطيطياً لجهاز شوخرالسكي، المستخدم بشكل كبير في إنماء بلورات الأكاسيد، مثال بلورة الروبين (أكسيد الألمنيوم، المطعم بنحو 0.01-5 mol% من أكسيد الكروم).



الشكل (21) الشكل التخطيطي لجهاز شوخرالسكي [6]

a. حامل النواة البلوري، b. النواة البلوري c. تضيق لتجنب تشكل العيوب البلورية، d. البلورة النامية، e. بوتقة من معدن نبيل، f. عازل حراري (مسحوق MgO)، g. وعاء خارجي من السيراميك، h. لولب تسخين الفرن بالتوتر العالي، i حامل الوعاء، k. صهارة، Z. اتجاه سحب البلورة



يبلغ قطر بوتقة النمو 3-8 cm، وتكون من مادة الأريديوم Ir، عند إنماء بلّورات الروبين، أو من البلاتين أو الروديوم أو خلائط المعادن النبيلة، عند إنماء بلّورات المواد ذات درجات حرارة الانصهار الأخفض. تسخن البوتقة بالتحريض الحراري عالي التوتر، ويجرى الإنماء في جو من غاز الأرجون، وذلك لحماية بوتقة الأريديوم من التآكل في درجات الحرارة العالية. ويتم قياس حرارة الفرن  $2^{\circ}\text{C} \pm$  بواسطة مقياس إشعاع حراري (pyrometer).

تجري عملية الإنماء بصهر أكسيد الألمنيوم فائق النقاء المطعم بالكروم في بوتقة النمو التي تترك في درجة حرارة أعلى بقليل من درجة حرارة الانصهار، ثم تثبت نواة بلّورية مقطوعة بشكل موجه في نهاية حامل البلورة، الذي يتم إنزاله ببطء حتى تلامس النواة سطح الصهارة، وينصهر جزء منها، وذلك للحصول على سطح خال من الشوائب، قليل العيوب البلورية. بعد ذلك، يتم خفض درجة حرارة الصهارة ببطء حتى تبدأ البلورة بالنمو عرضياً، حيث يُسحب الحامل ومعه البلورة بسرعة ثابتة نحو الأعلى، ويتزامن سحب البلورة مع دورانها حول محورها بسرعة دوران ثابتة أيضاً. عندما يصل طول البلورة النامية إلى نحو 1cm، ترفع درجة حرارة الصهارة مرة ثانية، حيث تنصهر البلورة الأولية (النواة) جزئياً، ليصل قطرها إلى 0.1-0.3cm، مشكلة تضييقاً دقيقاً (عنق البلورة)، وبذلك يمكن الحد بشكل كبير من العيوب البلورية، والشوائب التي يمكن أن تكون موجودة في النواة البلورية، وخاصة عند استخدام نواة متعددة البلورات Polycrystalline، إذ يؤدي العنق، دور النواة المفردة المثالية لنمو البلورة الأحادية المثالية، وخلال ذلك يجب ألا تتجاوز درجة حرارة الصهارة، درجة حرارة انصهارها بشكل كبير، كما يجب أن يتم سحب حامل النواة، ومعه البلورة بشكل بطيء، يحافظ فيه على الالتحام الكائن بين البلورة والصهارة. وتتراوح سرعة السحب عند إنماء بلّورات الروبين بين  $1.4 \cdot 10^{-6}$  و  $7 \cdot 10^{-6}$  (m/s)، وسرعة دوران الحامل بين 0.1 و 1 r/s (دورة/ثاني). ويصل قطر البلورات المصنعة إلى نحو 3cm، وطولها إلى 60cm، أو أكثر.

تتمتع طريقة شوخرالسكي الأساسية بميزات ومساوئ طريقة ناكن-كيربولوس نفسها، إلا أن التعديلات الكبيرة، التي أجريت عليها، جعلها تتميز على طرائق الإنماء كلها. ومن أهم التعديلات، التي أدخلت على طريقة شوخرالسكي، لتتناسب تصنيع بلّورات مواد مختلفة؛ تعديل نظام التسخين، الذي تطور من وشائع مقاومة عادية، إلى وشائع التوتتر العالي، إلى التسخين الممرکز focus Heating، باستخدام أشعة الليزر أو الأشعة الإلكترونية، كما أدخلت تعديلات كبيرة على جهاز الإنماء، مثال الشكل (19)، تسمح بالعمل في ظروف الضغط العالي، أو المخلّي من الهواء، وتمكن من الإنماء في جو من غازات الحماية المضغوطة. وتسمح هذه التعديلات، بإنماء بلّورات المواد الحاوية على

مكونات طيارة، مثال:

مركبات أنصاف النواقل من المجموعة:  $A^{III} B^V$  ( $A^{III} = Al, Ga, In, B^V = P, As, Sb$ )  
والمركبات:  $SnSe, GeTe, GaS, GaSe$  وغيرها.

### التوصيات

نظراً إلى الأهمية الكبيرة والمتزايدة لاستخدامات البلورة الأحادية في مختلف التقنيات الحديثة، نرى من الضروري، إيلاء موضوع تقنيات إنماء البلورات الأحادية كثيراً من الاهتمام في جامعاتنا، ومعاهدنا الصناعية، التي تفتقد، حتى إلى المراجع المختصة بهذه التقنيات، وإدراج مقرر إنماء البلورات، كمقرر مستقل، أو كجزء أساسي من أحد مقررات أقسام الجيولوجيا، أو الكيمياء، أو الفيزياء، وفي الوقت نفسه العمل على تأسيس مختبرات لإنماء بلورات أحادية، ولتكن في المرحلة الأولى، ملحقة بمختبرات الكيمياء أو الفيزياء في كليات العلوم. يقوم فيها الباحثون والطلاب بدراسة الظروف العملية لإنماء البلورات وتحديداتها. مثل هذه المختبرات الملحقة يمكن تطويرها لاحقاً لتصبح مختبرات مستقلة مجهزة بمعدات، تسمح بإجراء البحوث العلمية في مجال إنماء البلورات الأحادية، علماً أن مثل هذه المختبرات منتشرة في أكثر من بلد عربي، كالمملكة العربية السعودية، وجمهورية مصر العربية، والعراق، والسودان. ويصدر عنها العديد من النشرات العلمية سنوياً. أما من الناحية الاقتصادية فلا أتوقع أن يكون لإنماء البلورات الأحادية، على المستوى الصناعي، جدوى اقتصادية، إذا لم تترافق هذه الصناعة مع تطور كبير في تجهيزات مختبرات الفيزياء الوطنية، يمكن بواسطتها التحقق من جودة البلورات الأحادية المصنوعة وفعاليتها.

## REFERENCES

- [1] Kristall und Technik, Akademi-Verlag Berlin, Volume 16, issue 5 (1980) H. J. Scheel, J. Cryst. Growth 211, 1–12 (2000) [2]
- [3] k. Meyer: Physikalisch-chemische Kristallographie, Leipzig (1968)
- [4] E.M.Levin, C.R.Robbins, Phase diagrams for Ceramists. The Am. Ceramic Society Bd1 (1975)
- [5] G.Matz. Kristallization , Spriger , Berlin-Heidelberg-New York,P 89 ( 1969)
- [6]K-Th. Wilke: kristalzzuchtung; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften. Berlin (1973)
- [7] F. F. Abraham *Homogeneous nucleation theory* (Academic Press, NY) (1974)
- [8] G. Tamman: Kristallisieren und Schmelzen; Vlg Barth Leipzig (1963)
- [9]A.Neuhaus: Methoden und ergebnisse der modernen Einkristallzuchtung. Chem-Ing- Tech 28, 155-161 u 350-365 (1956)
- [10]W. Kossel: Die molekularen vorgange beim kristall wachstum. Falkenhagen : Quantentheorie und Chemie. Leibzig (1928)
- [11] I. Stranski: Physik Zeitschrift 36,393 (1935)
- [12]M. Volmer: Kinetik der phasenbildung; steinkopff Verlag Dresden Chemie (1939)
- [13] A.Berthoud, J.chim. phys., 10.624 (1912)
- [14]B. Honnigmann: Gleichgewichts-und wachstumformen von kristallen; D.steinkopff verlag. Darmstadt ( 1958)
- [15]Gibbs, J. W., On the Equilibrium of Heterogeneous Substances, Collected Works, (Longmans, Green & Co., New York, (1928)
- [16]R. W. Siegel; Atomic Defects and Diffusion in Metals, in Point Defects and Interactions in Metals, edited by J.-I. Takamura, page 783, North Holland, Amsterdam (1982)
- [17]J. H. Crawford and L. M Slifkin; Point Defects in Solids (Plenum Press, New York, (1975)
- [18] B.Cockayne; journal of crystal growth 3/4, 60 (1968)
- [19]Mineralogisch-Petrologisch Institut der Universitat Bonn Abt. fur kristallzuchtung
- [20] C.H.L. Goodman; Crystal Growth –Theory and Techniques. Vol 1 (1973)
- [21]M. M. Factor, I. Garrett: Growth of crystal from the vapour. Chapman and Hall ltd. (1974)
- [22] E.Kaldis; J . phys. Chem. Solids 26,1707 (1963)
- {23} H.E. Buckley: Crystal growth, J.Willy & Son London (1951).
- [24] B.Pamplin(Edit.): Crystal Growth; Pergamon Press Oxford (1974)