

طرق التحضير

Preparative Methods

(١، ٣) المقدمة

Introduction

إن الاهتمام بخواص المواد الصلبة وتطوير مواد جديدة كان باعثاً على التطوير لتنوع هائل من وسائل تحضيرها. سوف تعتمد الطريقة المختارة لأي مادة ليس فقط على تركيب المادة الصلبة لكن أيضاً على الشكل المطلوب لهدف استخدامها. على سبيل المثال، تحتاج زجاج السليكا للألياف البصرية أن تكون أكثر تحمراً من الشوائب عن الزجاج المستخدم لصنع أدوات معمل. قد تكون بعض الوسائل مفيدة عملياً لإنتاج مواد صلبة في أشكال لا يكن هي الشكل الثابت تحت ظروف عادية؛ على سبيل المثال، يتطلب تشييد الألماس ضغوط عالية. يمكن اختيار طرق أخرى بسبب أنها تشجع تكوين حالات أكسدة غير عادية، على سبيل المثال، تحضير ثاني أكسيد الكروم بالطريقة الحرمائية أو حرارية مائية hydrothermal، أو بسبب أنها تعزز إنتاج مساحيق دقيقة أو بالعكس، بلورات وحيدة كبيرة. للاستعمال الصناعي، فإن طريقة لا تتطلب درجات حرارة عالية يمكن أن تكون مشجعة بسبب ضمان توفير الطاقة.

عند تحضير المواد الصلبة لا بد من توخي الحذر في أن تستخدم كميات بنسب تركيبية منضبطة، مواد أولية نقية، وأن نضمن أن التفاعل سوف يتم إلى النهاية، بسبب أنه من غير الممكن عادة أن تنقى مادة صلبة حالما تم تحضيرها. ليس لدينا مجال هنا أن نناقش كل الطرق البارعة التي تم تطبيقها عبر السنوات القليلة الماضية، بالتالي سوف نركز على تلك الأكثر استخداماً مع أمثلة قليلة مستخدمة للمواد الصلبة ذات الخواص المشوقة بصفة خاصة. لن نغطي تحضير مركبات صلبة عضوية وبوليمرات بسبب أنها تشمل عادة تقنيات التشييد العضوية التي هي مجال كبير في حد ذاته، وتكون مغطاة في مراجع عضوية عديدة.

من الصعب أن نضع ترتيباً عقلاً على مثل تلك المادة المتنوعة. يبدأ الفصل بدراسة طريقة التحضير الأساسية والأكثر شيوعاً، الطريقة السيراميكية ceramic method: يُحفي هذا العنوان الكبير حقيقة أنه يعني ببساطة أن نطحن المواد الصلبة المتفاعلة ونسخنها بقوة حتى تتفاعل! من ثم سوف نلقي نظرة على تنقيحات هذه الطريقة وطرق تحسين انتظامية التفاعل واختزال درجة حرارة التفاعل. تناقش القطاعات التالية عن التسخين بالميكروويف microwave heating ويناقش تشييد الاحتراق طرق بديلة لحث تفاعلات الحالة الصلبة. ستركز القطاعات فيما بعد على طرق أقل شيوعاً لتحضير مواد صلبة لا عضوية مثل استخدام ضغوط عالية وتفاعلات طور صلب. سوف نعتبر أيضاً بعض الطرق المستخدمة لإنتاج مواد صلبة نقية بصفة خاصة التي تكون مهمة في صناعة شبه الموصل وتحضير بلورات وحيدة.

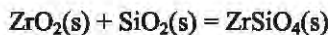
(٣,٢) طرق سيراميكية مرتفعة درجة الحرارة

High Temperature Ceramic Methods

(٣,٢,١) تسخين مباشر للمواد الصلبة Direct Heating of Solids

The ceramic method الطريقة السيراميكية

إن الطريقة الأبسط والأكثر شيوعاً لتحضير المواد الصلبة هي الطريقة السيراميكية ceramic method، التي تتكون من تسخين مادتين صلبتين غير متطابرتين معاً اللتين تتفاعلا معاً لتكوين الناتج المطلوب. تستخدم هذه الطريقة بشكل واسع على المستوى الصناعي والمعملي ويمكن أن تستخدم لتشييد مدى كامل من المواد مثل أكاسيد، كبريتيدات، نيتريدات فلز مختلطة، ألومينو سليكات وأخرى عديدة - لقد صنعت المواد فائقة التوصيل عند درجة حرارة مرتفعة للمرة الأولى بطريقة سيراميكية. لكي نأخذ مثلاً بسيطاً، يمكننا دراسة تكوين الزركون $ZrSiO_4$ ، الذي يستخدم في صناعة السيراميك، كأساس لمواد صباغة عن درجة حرارة عالية لتلوين الأسطح الثقيلة اللامعة على الحمامات الصينية. إنه يحضر بتفاعل الزركونيا ZrO_2 والسيلكا المباشر عند $1300^\circ C$:



هذه الطريقة هي أن تأخذ كميات منضبطة التركيب من الأكاسيد الثنائين، طحنهما في هاون ليعطيا دقائق

صغيرة الحجم متجانسة ومن ثم تسخينها في فرن عدة ساعات في بوتقة من الألمونيوم (الشكل رقم ٣,١).

بالرغم من انتشارها الواسع، يكون للطريقة السيراميكية البسيطة مساوئ عديدة. تكون درجات الحرارة العالية مطلوبة عادة، تقليدياً بين 500 و 2000 °C ويتطلب هذا مُدخل كبير من الطاقة. ويكون هذا بسبب أن أرقام التناسق في هذه المركبات الثنائية الأيونية تكون مرتفعة تتراوح من 4 - 12 اعتماداً على حجم وشحنة الأيون وتأخذ كماً كبيراً من الطاقة للتغلب على طاقة الشبكية بحيث يمكن للكاتيون أن يترك موضعه في الشبكية وينتشر في موقع آخر. بالإضافة إلى هذا، فإن الطور أو المركب المطلوب قد يكون غير مستقر ويتفكك عند درجات الحرارة المرتفعة تلك. إن تفاعلات مثل هذه قد تكون بطيئة جداً وزيادة درجة الحرارة يسرّع التفاعل حيث إنها تزيد من معدل الانتشار للأيونات. بصفة عامة لا ترتفع المواد الصلبة إلى درجة انصهارها، وبالتالي تحدث تفاعلات الحالة الصلبة عند السطح الفاصل بين المادتين الصلبتين وحالما تتفاعل الطبقة السطحية يستمر التفاعل كلما انتشرت المتفاعلات من العمق إلى السطح الفاصل. إن رفع درجة الحرارة يمكن للتفاعل عند السطح الفاصل والانتشار خلال المادة الصلبة أن يحدث أسرع عنه عند درجة حرارة الغرفة؛ تقترح قاعدة الإبهام a rule of thumb أن درجة حرارة بثلاثي درجة الانصهار للجوامد تعطي زمن تفاعل معقول. يكون الانتشار في الغالب هو الخطوة المحددة للتفاعل. بسبب هذا، يكون من المهم أن تُطحن المواد الأولية لكي تعطي دقائق صغيرة الحجم وتكون مخلوطة جيداً لكي تزيد من مساحة سطح التلامس إلى أقصى حد وتقلل إلى الحد الأدنى المسافة التي ينبغي للمتفاعلات أن تنتشر عليها.

لكي نحصل على خليط متجانس من دقائق صغيرة، فلا بد أن يكون كاملاً من حيث طحن المتفاعلات. يمكن لعدد الوجوه البلورية في تلامس مباشر مع بعضها أن تتحسن بتكوير خليط المساحيق في ضغط هيدرولي (hydraulic). يتم عادة إزالة مخلوط التفاعل أثناء عملية التسخين وإعادة طحنها لكي نحضر سطوحاً ناضرة في تلامس وبالتالي نسرّع من التفاعل. برغم ذلك، يقاس زمن التفاعل بالساعات؛ يستغرق تحضير الأكسيد الثلاثي $CuFe_2O_4$ من CuO و Fe_2O_3 ، على سبيل المثال 23 ساعة. لا يكون الناتج غالباً متجانساً في التكوين، إن هذا بسبب أنه كلما استمر التفاعل تتكون طبقة من الأكسيد الثلاثي عند السطح الفاصل من البلورتين ومن ثم تحتاج الأيونات الآن إلى أن تنتشر خلال هذا قبل أن تتفاعل. يكون من المعتاد أن نأخذ الطبقة الأولية، نطحنها مرة ثانية ونعيد تسخينها مرات عديدة قبل أن نحصل على طور - ناتج نقي. تستخدم المحاولة والخطأ عادة لإيجاد ظروف التفاعل الأفضل مع عينات مختبرة بواسطة حيود الشعاع السيني من المسحوق لتحديد نقاوة الطور.

تحدث تفاعلات الحالة الصلبة حتى 2300 K عادة في أفران تستخدم تسخين بالمقاومة. ينتج عن مقاومة عنصر فلزي طاقة كهربائية تتحول إلى حرارة كما في موقد كهربائي. تكون هذه طريقة شائعة للتسخين حتى 2300 K، لكن فوق هذه الدرجة ينبغي تطبيق طرق أخرى. يمكن إحراز درجات حرارة أعلى في العينات بتوجيه قوس

كهربي عند مخلوط التفاعل (حتى 3300 K)، ولدرجات حرارة أعلى، يمكن أن يعطى ليزر ثاني أكسيد كربون (ومع مخرج في الأشعة تحت الحمراء) درجات حرارة حتى 4300 K.

يجب أن تكون الأوعية المستخدمة للتفاعلات مقاومة لدرجات الحرارة العالية وأيضاً تكون خاملة بدرجة كافية بحيث لا تتفاعل في حد ذاتها. تصنع البوتقات المناسبة عادة من السليكا (حتى 1430 K)، ألومينا (حتى 2200 K) زركونيا (حتى 2300 K) أو المغنيسيا (حتى 2700 K)، لكن يمكن أن تستخدم بطانات مثل بطانات البلاتين والتنتالم والجرافيت لبعض التفاعلات.

لو أن إحدى المتفاعلات تكون متطايرة أو مجسة للهواء، فإن هذه الطريقة البسيطة للتسخين في الهواء الجوي لا تكون مناسبة ونكون بحاجة إلى أن نستخدم أنبوبة مغلقة.



(a)



(b)

الشكل رقم (١، ٣). الجهاز الأساس للطريقة السيراميكية (a) مدقات وهاونات للطحن الدقيق (b) مجموعة ممتازة من بوتاق بورسيلن، ألومينا وبلاتين (c) فرن (مستمر).



الشكل رقم (١، ٣). (مستمر) الجهاز الأساس للطريقة السيراميكية (c) فرن.

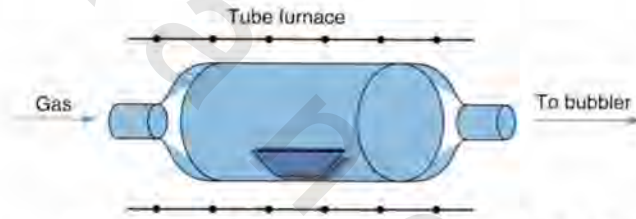
طرق أنبوية مختومة Sealed Tube Methods

تستخدم الأنابيب المفرغة عندما تكون النواتج أو المتفاعلات حساسة للهواء أو الماء أو تكون متطايرة. مثال على استخدام هذه الطريقة هو تحضير كبريتيد السماريوم. يكون للكبريت في هذه الحالة درجة غليان منخفضة (717 K) وتكون الأنبوية المفرغة ضرورية لمنع غليانه وفقدته من إناء التفاعل.

إن تحضير كبريتيد السماريوم SMS يكون ذا اهتمام خاص بسبب أنه يحتوي على السماريوم (عنصر لاثنايدي) في حالة أكسدة +2 غير معتادة بدلاً من حالة الأكسدة +3 الشائعة. يتم خلط فلز السماريوم في شكل مسحوق والكبريت المسحوق معاً بنسب تركيبية منضبطة، ويسخن إلى حوالي 1000 K في أنبوب سليكا مفرغ. (اعتقاداً على درجة حرارة التفاعل، يكون زجاج البيركس أو السيلكا هما الاختيارين الأكثر شيوعاً لأنابيب التفاعلات هذه، حيث إنها تكون خاملة إلى حد ما، ويمكن أن يتم ختمها بنظام تفريغ البيركس بسهولة التناول). يكون الناتج من التسخين الأولي متجانساً ويعاد تسخينه ثانياً، هذه المرة إلى حوالي 2300 K في أنبوية تتنالم (مختومة بواسطة اللحام) بامرار تيار كهربائي خلال الأنبوية، حيث توفر مقاومة التتنالم التسخين. تكون الضغوط المتحصل عليها في أنابيب التفاعل المختومة مرتفعة جداً، ولا يكون معلوماً إلى أي مدى من الجودة تكون هذه الأنابيب مصنوعة. ولهذا يكون من المهم جداً أن نتخذ احتياطات أمان مثل إحاطة الأنبوية بوعاء فلزي واقٍ وأن نستخدم حواجز أمان.

أجواء خاصة Special atmospheres

لا بد لتحضير بعض المركبات أن يتم في جو خاص: قد يستخدم غاز خامل مثل الأرجون لمنع التأكسد إلى حالة أكسدة أعلى، قد يستخدم جو من الأكسجين لتشجيع تكوين حالات أكسدة عالية؛ أو على العكس قد يستخدم جو من الهيدروجين لإنتاج حالة أكسدة منخفضة. تحدث التجارب من هذا النوع عادة مع المواد الصلبة المتفاعلة في فنان صغير على هيئة زورق في أنبوبة في فرن أنبوبي أفقي (الشكل رقم ٣,٢). يمر الغاز فوق المتفاعلات لزمان معين لطرد كل الهواء من الجهاز، ومن ثم يتدفق فوق المتفاعلات أثناء دورتي التسخين والتبريد، مطروداً خلال مخرج فقاعي أو فقاعي لكي نحافظ على ضغط موجب ونمنع دخول الهواء بالانتشار الخلفي. لكي نحصل على نواتج تكون أكثر تجانساً بالإضافة إلى معدلات تفاعل أفضل، فقد تم إدخال وسائل تشمل دقائق أصغر من التي يمكن الحصول عليها بالطحن وستناقش هذه الوسائل في المقطع (٣,٢,٢) التالي).



الشكل رقم (٣,٢). تفاعل مواد صلبة تحت ضغط غاز معين.

(٣,٢,٢) اختزال حجم الدقيقة وخفض درجة الحرارة

Reducing The Particle Size and Lowering The Temperature

في مخلوط متعدد البلورات من متفاعلات صلبة، قد تتوقع أن يكون حجم الدقيقة من رتبة $10 \mu\text{m}$ ؛ إن الطحن الجيد والمستمر سوف يخفض الدقيقة بالكاد إلى حوالي $0.1 \mu\text{m}$. لهذا يحدث انتشار خلال تفاعل سيراميكي عبر أي مكان بين 100 و 100.000 خلية وحدة تركيب. إن عدد من الطرق المبتكرة، بعضها فيزيائي وبعضها كيميائي قد اخترعت لكي نحضر مكونات التفاعل إما إلى تلامس أكثر عمقا أو إلى تلامس عند المستوى الذري، وبالتالي تخفض مسار الانتشار؛ بفعل هذا، فإن التفاعلات تحدث غالباً عند درجات حرارة منخفضة.

رش - تجفيف Spray - drying

تذوب المتفاعلات في مذيب مناسب وتُرش على هيئة نقاط دقيقة داخل غرفة ساخنة. يتبخر المذيب تاركاً مخلوطاً من المواد الصلبة على هيئة مسحوق دقيق يمكن أن يُسخن لكي يعطي الناتج.

تجمد - تجفيف Freeze - drying

تذاب المتفاعلات في مذيب مناسب وتجمد إلى درجة حرارة النتروجين (77 K). يزال المذيب بالضح ليرك مسحوقاً دقيقاً نشطاً.

طرق الترسيب المصاحب والمادة البادئة (البشائر)

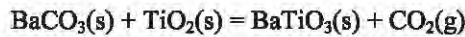
The co-precipitation and precursor methods

على مستوى بسيط، يمكن للمواد البادئة مثل النترات والكربونات أن تستخدم كمواو أولية بدلاً من الأكاسيد: إنها تتفكك إلى الأكاسيد عند التسخين عند درجات حرارة منخفضة نسبياً، تفقد أصنافاً غازية، تاركة خلفها مساحيق دقيقة أكثر نشاطاً.

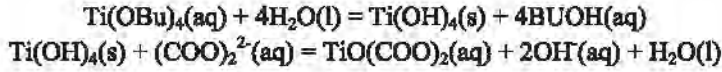
يمكن عمل مخلوط أكثر تجانساً من مواد أولية بالترسيب المصاحب coprecipitation للمواو الصلبة. يذاب مخلوط بنسبة تركيبية منضبطة من أملاح ذائبة من أيونات فلز ومن ثم ترسب على هيئة هيدروكسيدات، سترات، أو كسالات أو فورمات. يُرشح هذا المخلوط، يجفف ومن ثم يُسخن ليعطي الناتج النهائي.

يتم إحراز طريقة المادة البادئة precursor method على المستوى الذري بتكوين مركب صلب، المادة الأولية، التي فيها تكون فلزات المركب المطلوب موجودة بالنسبة التركيبية الصحيحة. على سبيل المثال، لو أن المطلوب هو MM_2O_4 ، يتكون مخلوط ملح من حمض أكسجين مثل الخلات محتويًا على M و M' في النسبة 1:2. تُسخن المادة البادئة لكي تتفكك إلى الناتج المطلوب. تتكون نواتج متجانسة عند درجات حرارة منخفضة نسبياً. إن العائق هو أنه ليس بالإمكان دائماً أن نجد مادة بادئة مناسبة، لكن يعطي تحضير تيتانات الباريوم $BaTiO_3$ توضيحاً جيداً لهذه الطريقة.

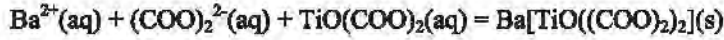
يُكوّن تيتانات الباريوم $BaTiO_3$ مادة فَرّوكهربية. (انظر الفصل التاسع) مستخدمة على نطاق واسع في المكثفات، بسبب ثابت العزل الكهربائي العالي لها. لقد كانت تحضر في البداية بتسخين كربونات الباريوم وثاني أكسيد التيتانيوم عند درجة حرارة عالية:



من ناحية ثانية، فمن المهم للدوائر الإلكترونية الحديثة أن يكون لدينا ناتج بحجم حبيبة يمكن التحكم فيها وتكون طريقة المادة البادئة هي إحدى الطرق لإحراز هذا. (طريقة أخرى صُل - جلّ sol-gel التي طبقت أيضاً على هذه المادة). تكون المادة الأولية المستخدمة هي أوكسالات Oxalate. تكون الخطة الأولى في التحضير هي أن نحضر أوكسالات أكسجينية من التيتانيوم. يضاف زيادة من حمض الأوكساليك إلى التيتانيوم بيتوكسيد titanium butoxide الذي يتحلل مائياً من البداية ليعطي راسباً الذي يعاد إذابته في زيادتها من حمض الأوكساليك.



يضاف محلول كلوريد الباريوم وترسب أوكسالات الباريوم التيتانية.



يحتوي هذا الراسب على الباريوم والتيتانيوم بالنسبة الصحيحة ويتفكك بسهولة بالحرارة ليعطي الأكسيد.

تكون درجة الحرارة المستخدمة بهذا التسخين النهائي هي 920K.



يستخدم تفكك الأوكسالات لتحضير الفريتات MFe_2O_4 ، التي تكون مهمة كمواد مغناطيسية (انظر الفصل

التاسع).

تكون نواتج طريقة المادة البادئة عادة مواد صلبة بلورية، غالباً ما تحتوي على دقائق صغيرة ذات مساحة

سطح كبيرة. تكون هذه ميزة لبعض التطبيقات مثل الحفازات ومكثفات تينثات الباريوم.

طريقة صُلّ - جِلّ The sol-gel methods

تكون لطرق الترسيب غالباً عائق بأن النسبة التركيبية للراسب أو للرواسب قد لا تكون منضبطة لو تختلف

أيون أو أكثر في المحلول. تتغلب طريقة صُلّ - جِلّ على هذا بسبب أن المتفاعلات لا تترسب مطلقاً. يحضر أولاً

محلول مركز أو معلق غرواني من المتفاعلات "الصُلّ" الذي من ثم يتركز أو ينمو ليكون "الجل". يُعالج الجلّ

المتجانس هذا حرارياً ليكون الناتج. يوضح الشكل رقم (٣،٣) الخطوات الرئيسية في طريقة الصُلّ - جِلّ.

تم عمل الفحص الأول لطريقة صُلّ - جِلّ للتشديد في منتصف القرن التاسع عشر. درس هذا الفحص

المبكر تحضير زجاج السليكات من صُلّ مصنوعاً بالتحلل المائي للأكسيد القلوي للسليكون. لسوء الحظ، لكي

يمنع الناتج من التشقق وتكوين مسحوق دقيق استلزم هذا فترة تعتيق حوالي سنة أو أكثر! طورت طريقة صُلّ -

جِلّ أبعد من ذلك عام 1950 وعام 1960 بعد أن تمكن التحقق من أن الغروانيات التي تحتوي على دقائق صغيرة

(1- 1000 nm في القطر) يمكن أن تكون تجانساً كيميائياً إلى حد كبير.



الشكل رقم (٣،٣). خطوات في طريقة تشييد صول - جِلّ.

الصُّل هو عبارة عن معلق غرواني من دقائق في سائل؛ للمواد التي سنناقش هنا تكون هذه الدقائق من 1 إلى 1000 nm في القطر. يكون الجَل عبارة عن مادة صلبة شبه قاسية يتم فيها احتواء المذيب في قالب مادة التي إما أن تكون غروانية (جَل مركز بصفة أساسية) وإما بوليمرية.

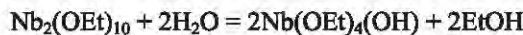
لكي نحضر المواد الصلبة باستخدام طريقة الصُّل - جَل يُحضر أولاً صُّل من المتفاعلات في سائل مناسب. يكون تحضير الصُّل ببساطة إما بانتشار مادة صلبة غير ذائبة وإما بإضافة مادة بادئة تتفاعل مع المذيب لكي تكون ناتجاً غروانياً. مثال تقليدي على الأولى هو انتشار أكاسيد أو هيدروكسيدات في الماء مع pH منضبطة لكي تبقى دقائق المادة الصلبة في مُعلَق بدلاً من ترسيبها. مثال تقليدي على الطريقة الثانية هو إضافة أكسيد قلوي للفلز، تتحلل الأكاسيد الفلزية معطية الأكسيد كناتج غرواني.

أما أن يُعالج الصُّل أو يترك ببساطة ليكون جَلًا مع الزمن بواسطة انتزاع الماء و/ أو البلمرة. لكي نحصل على الناتج النهائي يتم تسخين الجَل. يخدم هذا التسخين عدة أغراض - إنه يُزيل المذيب، يفكك الأيونات مثل الأكاسيد القلوية أو الكربونات ليُعطي أكاسيد، يسمح بإعادة ترتيب تركيب المركب ويسمح بحدوث التبلور. إن الزمن ودرجة الحرارة المطلوبة لطرق تفاعل صُّل - جَل يمكن اختزالها عن تلك المطلوبة في الطريقة السيراميكية المباشرة؛ في حالات مشجعة يكون الزمن من أيام إلى ساعات والحرارة بعدة مئات من الدرجات.

أمثلة عديدة مُناقشة أسفله توضح الطريقة؛ تم اختبار مثالين بسبب أن لهما خواص واستخدامات مشوقة، مُناقشةً فيما بعد في هذا الكتاب. مواد عديدة أخرى تم تحضيرها بواسطة طريقة صُّل - جَل، وقد تم تطبيق تحضيرات صُّل - جَل أخرى للمواد المختارة. لهذا ينبغي أخذ هذه الأمثلة كأمثلة توضيحية وليست الاستخدامات الرئيسية لهذه الطريقة.

نيوبيت الليثيوم، LiNbO_3

الليثيوم مادة فَرْوكهربية تستخدم كمحول بصري. يؤدي التحضير بواسطة الطريقة السيراميكية البسيطة إلى مشاكل في الحصول على النسبة التركيبية الصحيحة وغالباً ما ينتج مخلوط أطوار. تم وصف العديد من تحضيرات صُّل - جَل، تكون ميزتها في درجة الحرارة الأقل المطلوبة للتحضير والتجانسية الأكبر للناتج. تبدأ واحدة من تلك التحضيرات بأكسيد الليثيوم الكحولي $(\text{LiOC}_2\text{H}_5)$ أو LiOEt وأكسيد النيوبيوم الكحولي $\text{Nb}_2(\text{OEt})_{10}$. يذاب كل أكسيد في كحول لا مائي ويتم خلط المحلولين. يؤدي خلط الماء إلى تحلل مائي جزئي ليعطي هيدروكسيل - أكسيدات قلوية، على سبيل المثال:



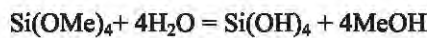
يتكثف الهيدروكسيل - الأكاسيد القلوية لكي تكون جلاً بوليمرياً مع متصلات فلز - أكسجين - فلز. من ثم يتكون نيوبات الليثيوم عندما يسخن الجَل. يزيل التسخين أي كحول و أي ماء متبق أثناء التكثيف. تتحلل مجموعات الإيثيل المتبقية حرارياً (أي تتأكسد إلى ثاني أكسيد كربون وماء) تاركة الأكاسيد.

ثاني أكسيد القصدير المشاب (المدمم) Doped tin dioxide

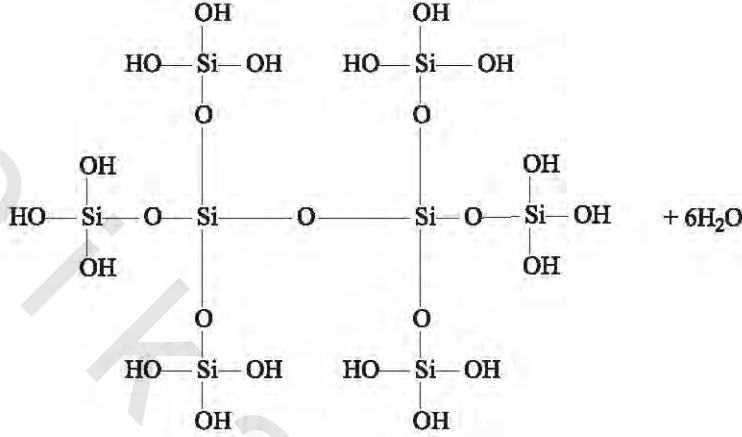
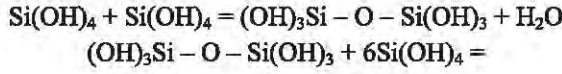
ثاني أكسيد القصدير SnO_2 هو شبه موصل من النوع-n الناقص أكسجين (انظر الفصل الخامس) التي تزيد موصليته بإضافة مواد شائبة أو مدممات مثل أيونات Sb^{3+} . إن إحدى استخدامات ثاني أكسيد القصدير المشاب هو أن نكون قطباً شفافاً. لهذا يتم ترسيبه على الزجاج ويجب أن يكون له مساحة سطح كبيرة مع توزيع متجانس للمواد الشائبة. لقد أثبتت طرق صُل - جَل أنها مناسبة لتحضير مثل تلك الغللات coatings بسبب أن الجَل يمكن تقطيعه بشكل دقيق. في إحدى تحضيرات ثاني أكسيد القصدير المدمم بالتيتانيوم يحضر الصول بإضافة أكسيد التيتانيوم البيوتيني $(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4)(\text{Ti}(\text{OBU})_4)$ ، إلى محلول من ثاني كلوريد القصدير ثنائي التميؤ $(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ في إيثانول لا مائي أو نقي. تتحلل أملاح القصدير (II) مائياً بسهولة لتعطي معقدات هيدروكسيل ويمكن أن تتأكسد إلى القصدير (IV) بواسطة الأكسجين في الهواء. يُترك الصُل في وعاء مفتوح لمدة خمسة أيام حيث يتكون الجَل خلال هذا الزمن. يتم تخفيف الجَل بالتسخين عند 333 K تحت ضغط مُخفض لمدة ساعتين. أخيراً، يسخن إلى حوالي 600 K لمدة عشر دقائق لكي ينتج طبقة من ثاني أكسيد القصدير مدمة بأيونات Ti^{4+} .

السليكا لألياف بصرية Silica for optical fibres

تحتاج الألياف البصرية إلى أن تكون خالية من الشوائب مثل أيونات فلز انتقالي (انظر الفصل الثامن) ولا تكون الطرق التقليدية لتحضير ألياف بدرجة نقاوة عالية أو كافية. طريقة صُل - جَل هي إحدى الطرق لتشييد ألياف بصرية لها درجة نقاء عالية (طريقة أخرى هي ترسيب بخار كيميائي، المقطع ٣،٧). تستخدم هذه الطرق مركبات متطايرة من السليكون التي يمكن تنقيتها بسهولة أكثر، على سبيل المثال، بالتقطير الجزئي عن السليكا. من الممكن أن تُنتج ألياف سليكا باستخدام طريقة مشابهة لتلك المدروسة في القرن التاسع عشر، لكن مع اختزال زمن تخفيف الجَل من سنة إلى بضعة أيام. يتحلل أكسيد السليكون الألكيلي $(\text{Si}(\text{OR})_4)$ حيث R هي ميثيل، إيثيل، أو بروبييل بالخلط مع الماء:



يتكثف Si(OH)_4 ليكون روابط Si-O-Si تتصل رباعيات SiO_4 تدريجياً أكثر فأكثر بشكل تام مكونة SiO_2 . وتكون الخطوات الأولى من هذه الطريقة موضحة كالآتي:



عندما تصل الأصناف المكثفة حجماً معيناً فإنها تكون دقائق غروانية. يُصب الجِلّ الناتج في قالب حيث ينتج عن الارتباط المتصالب تكوين جِلّ. يمكن للألياف أن تسحب حالماً يحدث الجِلّ. يستمر التكثيف كلما تعتق الجِلّ. أثناء التعتيق يظل منغمساً في سائل. يكون الجِلّ مسامياً ويُقتنص الكحول والماء الناتج بواسطة التحلل والتكثيف في المسام. يطرد بعض منها كلما تقلص الجِلّ أثناء التعتيق، لكن ينبغي للمتبقي أن يُزال بطريقة تجفيف. إنها المرحلة التي يحدث عندها التشقق، لكن إذا سُحبت الألياف بقطر أقل من حوالي 1cm، من ثم فإن الإجهاد الناتج بالتجفيف يمكن اختزاله ولا يصبح التشقق مشكلة. في الجِلّ بمقطع عرضي أكبر يمكن اختزال التشقق باستخدام مواد خافضة للتوتر السطحي surfactants. أخيراً، تُسخن السليكا إلى حوالي 1300 K لزيادة كثافة الزجاج.

مجس حيوي A biosensor

إحدى التطبيقات المثيرة لطريقة صلّ - جِلّ هي تصنيع مجسات حيوية تستخدم مادة من أصل بيولوجي، غالباً أنزيم للكشف عن وجود جزيء. لكي نستخدمها كمجسات لا بد للمادة البيولوجية أن تكون في شكل يمكن نقله بسهولة ووضعه في محلول، في تيار من غاز أو على جلد مريض. تكون المواد البيولوجية مثل الإنزيمات مفيدة للغاية كمجسات، بسبب أنه يمكنها أن تكون متخصصة جداً؛ على سبيل المثال، حيث يكون اختبار كيميائي موجباً لأي غاز مؤكسد، فقد يعطي الأنزيم فقط اختبار موجب للاكسجين. يمكن للإنزيمات بسهولة أن تزال خاصيتها، بنزعها من بيئتها المائية أو بتغير pH لبيئتها. إحدى الطرق حول هذه المسألة هو أن نقتنص الأنزيم مع

بيئته الدقيقة في جلّ السليكا. في واحد من تلك التحضيرات يحضر جلّ من السليكا أولاً: بالتحلل المائي الحامضي لمركب رباعي ميثيل أورثوسليكات، Si(OMe)_4 . في تشييد صُلّ - جلّ تقليدي، سيكون هذا مذاباً في الميثانول، لكن نستبعد الميثانول في هذه الحالة بسبب أن الكحولات تُفقد البروتينات خاصيتها، وبالتالي يكون المذيب المستخدم هو الماء. يتم ضبط pH الجلّ لكي تكون مناسبة للإنزيم والإنزيم المضاف حالما يتكون الصُلّ - الجلّ بالتكثيف، يتم اقتناص الإنزيم في فجوات في الجلّ محاطة بوسط مائي بقيمة pH الصحيحة.

يترك الناتج في هذه الحالة على هيئة جلّ، لكن لو أن الناتج يكون زجاجاً، مسحوقاً أو مادة متبلورة، فإن خطوة كلسنة عند درجة حرارة عالية تكون مطلوبة بعد تكوين الجلّ. من ثم تحسن طريقة الصُلّ - جلّ تجانسية الناتج، لكن يظل بحاجة إلى أزمنة تفاعل طويلة (لاحظ أنه في تشييد ثاني أكسيد القصدير كان زمن تكوين الجل خمسة أيام) وإلى درجات حرارة مرتفعة (1300 K للسليكا).

يؤدي استخدام أفران الميكروويف بدلاً من التسخين التقليدي إلى إسرار التفاعل في حالات مشجعة.

(٣,٣) تشييد الميكروويف

Microwave Synthesis

كلنا على علم باستخدام إشعاع الميكروويف من طهي الطعام حيث إنه يزيد من سرعة التفاعل. استخدمت هذه الطريقة حديثاً لتشييد مواد في حالة صلبة مثل الأكاسيد المختلطة. إن التجارب الأولى لتفاعل حالة صلبة تم إنجازها في أفران محلية مطورة، وما زالت هذه تستخدم، لكن قد تم تطوير أفران متخصصة أكثر (وغالية الثمن!) لكي تعطي ظروف تحكم أكثر. وسوف نناقش باختصار كيف تسخن موجات الميكروويف المواد الصلبة والسوائل بسبب أن هذا يعطي إشارة إلى أي التفاعلات يمكن أن تكون مرشحات جيدة لهذه الطريقة.

في سائل أو مادة صلبة لا تكون الجزيئات أو الأيونات حرة لكي تتحرك ومن ثم لا يكون التسخين هو ناتج امتصاص موجات الميكروويف بجزيئات خاضعة إلى انتقالات دورانية كما ستفعل في الحالة الغازية. في مادة صلبة أو سائل يمكن للمجال الكهربائي المتناوب أن يؤثر بطريقتين. لو تواجدت دقائق مشحونة بحيث يمكن أن تتحرك بحرية خلال المادة الصلبة أو السائل، من ثم فإن هذه سوف تتحرك تحت تأثير المجال منتجة تياراً كهربياً متذبذباً. تكون مقاومة حركتها باعثة على انتقال الطاقة إلى المحيط على هيئة حرارة. هذا هو توصيل حراري **conduction heating**. إذا لم تتواجد دقائق يمكن أن تتحرك بحرية، لكن توجد جزيئات أو وحدات بعزوم قطبية، فإن المجال

الكهربي يعمل على تصفيف أو انتظام العزوم القطبية. ينتج هذا التأثير تسخين عازل dielectric heating وعندما يعمل على جزئيات الماء في الطعام يكون بصفة عامة مسئولاً عن تسخين/ طهي في أفران الميكروويف المحلية. يكون المجال الكهربي لإشعاع الميكروويف مثل كل الإشعاع الكهرومغناطيسي متذبذباً عند تردد الإشعاع. لا تغير ثنائيات القطب الكهربية في المواد الصلبة تراصفها بشكل تلقائي لكن بزمن مميز τ . لو أن المجال الكهربي المتذبذب يغير اتجاهه ببطء بحيث يكون الزمن بين التغيرات أكبر بكثير τ فإن الثنائيات من ثم يمكن أن تتبع التغيرات. تنتقل كمية صغيرة من الطاقة إلى المحيط على هيئة حرارة في كل مرة يصحح فيها ثنائي القطب تراصفه لكن يكون هذا جزء تأثير تسخين صغير. لو أن المجال الكهربي للإشعاع يهتز بسرعة كبيرة، فإن ثنائيات القطب لا يمكنها أن تستجيب بالسرعة الكافية ولا يتم تراصفها. يكون تردد إشعاع الميكروويف هو ذلك الذي عنده يغير المجال الكهربي إشارته عند سرعة بنفس الرتبة من القيمة مثل τ . تحت هذه الظروف يتخلف تراصف ثنائي القطب قليلاً وراء تغير المجال الكهربي وتمتص المادة الصلبة إشعاع الميكروويف. تتحول هذه الطاقة الممتصة إلى حرارة. تكون الكميات التي تحكم هذه الطريقة هي ثابت العزل الكهربي (انظر الفصل التاسع) الذي يحدد مدى تراصف ثنائي القطب وفقد العزل الذي يحكم مدى كفاءة الإشعاع الممتص في التحول إلى حرارة.

لكي تستخدم تسخين الميكروويف في تشييد الحالة الصلبة، فلا بد لواحد من مكونات مخلوط التفاعل على الأقل أن يمتص إشعاع الميكروويف. تزيد سرعة طريقة التفاعل بزيادة كل من معدل تفاعل الحالة الصلبة ومعدل الانتشار الذي يكون في الغالب هو الخطوة المحددة للتفاعل كما ذكرنا سابقاً.

(١, ٣, ٣) موصل فائق التوصيل عند درجة حرارة عالية

The High Temperature Superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

تم تحضير الموصلات فائقة التوصيل عند درجة الحرارة العالية للمرة الأولى باستخدام طريقة سيراميكية تقليدية، في هذا المثال بخبز أكسيد التريوم، أكسيد نحاس (II) وكربونات باريوم. استغرق التشييد 24 ساعة لكي يكتمل. لقد سجلت طريقة الميكروويف أنه يمكن تحضير المواد فائقة التوصيل في أقل من ساعتين. توضع كميات بنسب ذرية منضبطة من أكسيد النحاس (II)، CuO ، نترات الباريوم $Ba(NO_3)_2$ وأكسيد التريوم Y_2O_3 في فرن ميكروويف والتي تكون معدلة بحيث تسمح بإزالة آمنة للأكاسيد النتروجينية أثناء التفاعل. يعالج المخلوط بـ 50 وات من إشعاع الميكروويف لمدة خمس دقائق ثم يعاد طحنه ويُعرض إلى إشعاع الميكروويف عند 130 إلى 500 وات لمدة 15 دقيقة. أخيراً، يطحن المخلوط مرة ثانية، ويُعرض إلى إشعاع ميكروويف لمدة 25 دقيقة إضافية. تقترن أشعة

الميكروويف بأكسيد النحاس (II) في هذا المثال. إنه واحد من نطاق من الأكاسيد، غالباً غير منضبطة النسبة التركيبية، والتي يتم تسخينها بكفاءة بواسطة إشعاع الميكروويف. على سبيل المثال، فإن تعريض 5 - 6 جم من CuO إلى 500 وات من الإشعاع الميكروويفي لمدة نصف دقيقة يكتسب درجة حرارة 1074 K. تشمل الأكاسيد الأخرى التي تمتص إشعاع الميكروويف ZnO، V₂O₅، MnO₂، PbO₂، Co₂O₃، Fe₃O₄، NiO، WO₃. يكون الكربون، ZnCl₂ و SnCl₂ أيضاً مواد ماصة جيدة لإشعاع الميكروويف. على النقيض، فإن تعريض 5 - 6 جم من أكسيد الكالسيوم CaO إلى 500 وات من إشعاع الميكروويف يكسبها درجة حرارة 356 K فقط بعد نصف ساعة. تشمل بعض الأكاسيد التي لا تمتص الإشعاع بقوة، La₂O₃ و Al₂O₃، SnO، Pb₃O₄، Fe₂O₃، CeO₂، TiO₂.

رغم أن التحليل الميكروويفي يقلل من زمن التفاعل بشكل كبير، فإنه لا يحل مشكلة عدم التجانس الكيميائي وتكون درجات الحرارة في التفاعل مرتفعة. إن له من ناحية ثانية، بعض المميزات، إحدى هذه المميزات هو حدوث مشاكل أقل مع التشقق بسبب أن التسخين يكون من الداخل ولا يُمتص من الخارج.

يمكن إحراز تجانس متزايد مع طريقة حرارية - مائية (حرّائية) hydrothermal methods، ستناقش في المقطع (٣، ٥، ١) التي تعمل أيضاً عند درجات حرارة منخفضة عن الطرق التقليدية.

(٣، ٤) تشييد الاحتراق

Combustion Synthesis

لقد تم تطوير تشييد الاحتراق الذي يعرف أيضاً على أنه تشييد بالانتشار الذاتي عند درجة حرارة مرتفعة self-propagating high temperature synthesis كطريقة بديلة للطريقة السيراميكية التي تعتمد على انتشار الأيونات خلال المواد المتفاعلة، ولذلك نحتاج للحصول على ناتج منظم تكرر التسخين والطحن لفترات زمنية طويلة. يستخدم تشييد الاحتراق تفاعلات طاردة للحرارة مرتفعة ($\Delta H < -170 \text{ kJ mol}^{-1}$) وحتى التفاعلات القابلة للانفجار لبقاء تفاعل ذاتي الانتشار عند درجة حرارة عالية وتستخدم لتحضير مواد ذات درجات انصهار عالية تشمل اليوديدات، النيتريدات، الأكاسيد، السليكات، المواد السبكية والسيراميكية. تُخلط المتفاعلات معاً، تصنع كأقراص وتُحرق أو تُشعل (ليزر، قوس كهربائي، ملف تسخين) عند درجة حرارة عالية. بمجرد أن تُحرق أو تُشعل ينتشر التفاعل على هيئة موجة، موجة التشييد synthesis wave خلال الأقراص، ولا بد للتفاعل أن يفقد حرارة أقل من المتولدة أو فإنه سوف يُجمد. يتم المحافظة على درجة الحرارة حتى 300 K أثناء التفاعلات السريعة.

يُصَف الشكل رقم (٣، ٤) موجة التشييد المتحركة خلال مخلوط MgO ، Fe ، Fe_2O_3 و NaClO_4 ، تم اقتناص الصور بواسطة كاميرا تصوير حراري.

يمكن في بعض الأحيان، إحراز اشتعال ذاتي بالطحن الكروي. تستخدم الطريقة حالياً بشكل تجاري في روسيا، أسبانيا، وكوريا بسبب أنها سريعة، اقتصادية، وتعطي نواتج عالية النقاوة. ينتج الاشتعال الحراري لمخلوط BaO_2 ، Fe_2O_3 ، Cr_2O_3 و Fe الفريت (الفصل التاسع) $\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ؛ في وجود مجال مغناطيسي يستمر التفاعل أسرع وبموجة انتشار أعلى في درجة الحرارة. أمثلة على نواتج مفيدة أخرى من هذه التفاعلات هي:

- هيدريدات (مثل MgH_2) لتخزين الهيدروجين.
- بوريدات Borides (مثل TiB_2) كمواد صنفرة وأدوات قطع.
- كربيدات Carbides (مثل SiC و TiC) كمواد صنفرة وأدوات قطع.
- نيتريدات Nitrides (مثل Si_3N_4) لمواد سيراميكية صلبة ومقاومة للحرارة.
- أكاسيد Oxides (مثل النحاسيات cuprates) كمواد فائقة التوصيل عند درجة حرارة عالية.
- سليكيدات Silicides (مثل MoSi_2) لعناصر تسخين عند درجة حرارة عالية.
- مواد مؤلفة Composites (مثل تفاعل الترميت، $3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} = 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{Fe}$) قد تم استعمالها لطلاء داخل أنابيب الأستيل بطبقة داخلية من Fe وطبقة سطحية من Al_2O_3 باستخدام طريقة الطرد المركزي.



الشكل رقم (٣، ٤). صور حرارية لموجة التشييد متحركة خلال قرص من MgO ، Fe ، Fe_2O_3 و NaClO_4 . تكون كل صورة بالبعد $3 \times 2 \text{mm}$. تم التقاط الصور عند 0.06 فترات زمنية. الصورة الأولى هي اليسار الأعلى والأخيرة هي اليمين الأسفل. لاحظ إدراج اللون في صفحة 213 (مجملة من البروفسور إيفان باركن (University College, London, Ivan Parkin)).

(٣,٥) طرق الضغط العالي**High Pressure Methods**

تنقسم طرق الضغط العالي إلى ثلاث فئات أساسية (i) ضغوط مذيب عالية في معقمة البخار عالي الضغط autoclave hydrothermal method - طريقة حرارية مائية؛ (ii) باستخدام ضغط عالي لغاز نشط (iii) تطبيق ضغط هيدروستاتيكي مباشر على المواد الصلبة. تحتاج بعض تطبيقات الحالة الصلبة إلى بلورات وحيدة؛ تزيد الطريقة الحرارية المائية التجانس وتقلل درجات حرارة التشغيل وتنمي أيضا بلورات وحيدة.

(٣,٥,١) طرق حرارية مائية (حرّائية) Hydrothermal Methods

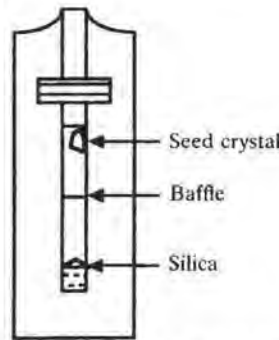
تشمل الطريقة الحرارية المائية hydrothermal method الأصلية تسخين المتفاعلات في وعاء مغلق، معقمة، مع الماء (الشكل رقم ٣,٥). تُبنى المعقمة عادة من الصلب السميك لتقاوم الضغوط العالية وتكون مزودة بصمامات أمان: يمكن أن ترتبط مع مواد خاملة مثل التفلون. تسخن المعقمة، يتزايد البخار ويظل الماء سائلاً فوق درجة غليانه الطبيعية عند 373 K، لذلك يسمى "ماء مفرط التسخين". تسمى هذه الظروف التي يكون عندها الضغط مرتفعاً فوق الضغط الجوي ودرجة الحرارة مرتفعة فوق درجة غليان الماء (لكن بالارتفاع في درجة الحرارة المستخدم في الطرق السابقة) بالظروف الحرارية المائية. توجد الظروف الحرارية المائية في الطبيعة، وعديد من المعادن، شاملة الزيوليت المتواجد في الطبيعة تتكون بهذه الطريقة. يُصنع الزمرد الصناعي تحت ظروف حرّائية. لقد امتد هذا المصطلح إلى أنظمة أخرى مع ضغوط درجات حرارة مرتفعة بشكل معتدل عن تلك التقليدية المستخدمة في التشييد بالطريقة السيراميكية وطريقة الصُّل - جِل. تشمل أخرى تحضير مركبات في حالات أكسدة غير عادية أو أطوار تكون مستقرة بدرجة الحرارة والضغط المرفوعين. يكون من المفيد في أنظمة أكسيد فلز حيث لا تكون الأكاسيد ذائبة في الماء عند الضغط الجوي ولكن تذوب في الماء مفرط التسخين في التجهيز الحراري المائي. حيث تكون درجات الحرارة والضغوط هذه غير كافية لإذابة المواد البادئة، يمكن إضافة أملاح قلوية أو معدن حيث تكون الأيونات السالبة له معقدات مع المادة الصلبة وتجعله ذائباً. لقد اختيرت الأمثلة التي ستناقش تالياً لتوضيح هذه المميزات والاختلافات لهذه الطريقة.



الشكل رقم (٣, ٥). مُعقمة بالبخار عالي الضغط (مُوصدة).

الكوارتز Quartz

إن أول طريقة صناعية لاستخدام طرق حرارية مائية للتشبيد كانت في إنتاج بلورات كوارتز للاستخدام كمولدات ذبذبة في أجهزة الراديو. يمكن للكوارتز أن يستخدم تيار متناوب عالي التردد بواسطة تأثير الكهربائية الضغطية piezoelectric effect (انظر الفصل التاسع). يستخدم النمو الحراري المائي لبلورات الكوارتز معدل تدريج حراري temperature gradient. في هذه الطريقة المغايرة من المعالجة الحرارية المائية. يذوب المتفاعل عند درجات حرارة أعلى، ينتقل أعلى أنبوب التفاعل بواسطة الحمل الحراري ويتبلور خارجياً عند درجة حرارة أقل. يمثل الشكل رقم (٣, ٦) رسماً تخطيطياً للجهاز.

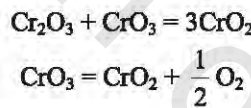


الشكل رقم (٣, ٦). نمو بلورات كوارتز في مُوصدة تحت ظروف حرّائية (حرارية مائية).

يكون أحد طرفي المعقمة مشحوناً بالسليكا ومحلول قلوي. عندما تُسخن المعقمة، تذوب السليكا في المحلول وتُنقل عبر المعقمة إلى الطرف الأبرد حيث يتبلور خارجياً. يعود المحلول القلوي إلى المنطقة الأسخن حيث يمكن إذابة مزيد من السليكا. تعمل المعقمة التي تكون مصنوعة من الصلب في هذه الحالة كوعاء تفاعل. بسبب الطبيعة الحارقة للمحاليل مفرطة التسخين واحتمال تلوث الناتج مع المواد من جدران المعقمة، يكون من الضروري عادة إما اتصال المعقمة بمادة خاملة مثل التفلون وإما أن ننجز التفاعل في أنبوبة مغلقة في المعقمة.

ثاني أكسيد الكروم Chromium dioxide

يحتوي ثاني أكسيد الكروم المستخدم في أشربة الساعات بسبب خواصه المغنطيسية (انظر الفصل التاسع) على الكروم في حالة أكسدة +4 غير عادية. يُحضّر بأكسدة الكروم (III) Cr_2O_3 ، الذي هو الأكسيد المستقر للكروم تحت ظروف المعمل العادية. يوضع أكسيد الكروم (III) وثالث أكسيد الكروم (أكسيد كروم (VI) CrO_3) في معقمة مع الماء وتسخن إلى 623 K. ينتج الأكسجين أثناء التفاعل، وبسبب أن المعقمة تكون مغلقة، ينشأ ضغط جزئي عالٍ. (يصل الضغط في وعاء التفاعل 440 بار). يشجع الضغط الجزئي العالي للأكسجين تكوين ثاني أكسيد الكروم خلال التفاعلات التالية:



الزيوليتات Zeolites

الزيوليتات هي نوع من سليكات الألومنيوم المتبلورة (انظر الفصل السابع) تعتمد على قوالب أنبوية جامدة مع قنوات وفجوات محددة جيداً. تحتوي هذه الفجوات على كاتيونات فلز قابلة للاستبدال ويمكنها إمساك جزئيات مضيئة قابلة للإزالة أو الاستبدال مثل الماء. تكون وحدات البناء الأولية للزيوليتات هي رباعيات $[SiO_4]^{4-}$ tetrahedral و $[AlO_4]^{5-}$ متصلة ببعضها بمشاركة الركن *corner sharing*. تكون رباعيات سليكون - أكسجين متعادلة كهربياً عندما تكون متصلة ببعضها في شبكة ثلاثية الأبعاد كما في الكوارتز. يسبب استبدال Si(IV) بواسطة Al(III) في مثل تلك التركيبات، عدم اتزان أو توازن كهربوي، ولكي نحافظ على التعادلية الكهربائية العامة، فإن كل رباعي من $[AlO_4]$ يحتاج إلى شحنة ائزان موجبة التي تكون مقدمة بالكاتيونات القابلة للاستبدال الماسكة للكهروستاتيكية داخل الزيوليت. يمكن للرباعيات أن تتصل بمشاركة اثنين أو ثلاثة أو كل الأركان الأربعة، مكونة تنوعاً ضخماً من التراكيب المختلفة.

تتكون معادن أو منرلات الزيوليت المتواجدة طبيعياً من خلال عملية حرارية مائية جيوكيميائية وفي الأربعينات والخمسينات 1940، 1950 تم إثبات أنه بالإمكان أن تصنع معملياً بمحاكاة هذه الظروف الحرارية المائية. تشمل الطريقة العامة لتحضير الزيوليت خلط، قلوي، هيدروكسيد الألومنيوم، وجلّ السليكا أو قلوي، ألومينات ذائبة وجلّ السليكا. تتكاثف السليكا والألومينات لكي تكون جلاً كما في طريقة صُلّ - جلّ، لكن يُسخن الجَلّ في وعاء مغلق عند درجات حرارة قريبة من 373 K. تحت هذه الظروف يتبلور الزيوليت خارجياً بدلاً من أطوار سليكات - الألومنيوم الأخرى. على سبيل المثال، في تشييد الزيوليت التقليدي. زيوليت $Al(Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O)$ تذاب الألومينا الممّية $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ في محلول هيدروكسيد صوديوم مركز. يتم خلط المحلول المبرد بعد ذلك مع محلول ميتا سليكات الصوديوم $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ ويتكون جلّ أبيض سميك. من ثم يبرد الجَلّ في وعاء تيفلون مغلق ويسخن إلى حوالي 364 K لمدة 6 ساعات. يمكن اختزال زمن التفاعل باستخدام إشعاع الميكروويف لهذه الخطوة الأخيرة: على سبيل المثال، قد تم تصنيع الزيوليت A بالتسخين لمدة 45 دقيقة باستخدام نبضات من إشعاع ميكروويف بقوة 300 وات.

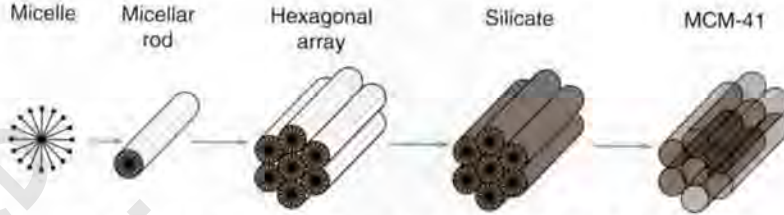
تؤدى التغيرات في شكل الألومينا، pH المحلول، نوع القاعدة المستخدمة (عضوية أو لا عضوية) وفي نسب القلوي، مركب الألومنيوم والسليكا إلى إنتاج زيوليتات مختلفة.

الجوامد دقيقة المسام ووسطية المسام Microporous and mesoporous solids

في تشييد الزيوليتات يمكن للكاتيونات الكبيرة مثل رباعي ميثيل الأمونيوم (NMe_4^+) ورباعي برويل الألومنيوم $[N(C_3H_7)_4]^+$. أن تستخدم كقالب أو نموذج معايرة template يتبلور حوله قالب سليكات الألومنيوم مع فجوات كبيرة لكي تستضيف الأيون. مع التسخين المتتابع يتم تحلل الكاتيون حرارياً، لكن يحتفظ التركيب بالفجوات. تعرف مثل تلك الترايب المتكونة حول قالب معياري لجزئي واحد مع أحجام مسام بين 200 pm و 2000 بالمسام الدقيقة.

يعرف التركيب الزيوليتي بأحجام مسام من 2000 pm - 10000 pm بالمواد الصلبة دقيقة المسام، ويمكن أن تتكون بطريقة تعرف بنمذجة معيارية لبلورة سائلة liquid crystal templating (LCT). يُكوّن اتحاد من مادة كاتيونية منخفضة للتوتر السطحي مناسبة مع أنيونات سليكات صفوف من جزئيات غروانية للمادة المنخفضة للتوتر السطحي تشبه القضيب (الشكل رقم ٣,٧) محاطة بقالب سليكوني بوليمري. عند الكلسنة يتكون التركيب دقيق المسام.

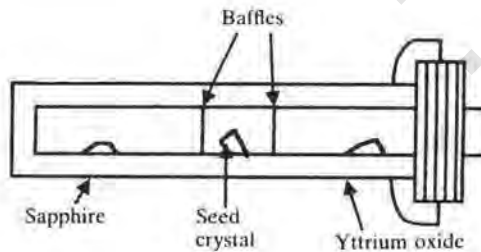
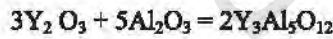
لو استخدمت أيونات قصيرة السلسلة من قلوي ثلاثي ميثيل الأمونيوم $R(CH_3)_3N^+$ ، كإداة مخفضة للتوتر السطحي، فإن طول السلسلة يحدد أيًا من المواد دقيقة المسام أو متوسطة المسام سوف تتكون. لسلاسل القلوي بطول C_6 أو أقصر تتكون الزيوليتات دقيقة المسام مثل ZSM-5؛ ولكن للسلاسل الأطول، يمكن عزل مواد متوسطة المسام.



الشكل رقم (٣,٧). تكوين MCM-41 وسطي المسام بمعايرة بلورة سائلة.

عقيق أحمر يتريوم ألومنيوم Yttrium aluminum garnet

يوضح تحضير عقيق أحمر يتريوم ألومنيوم ($Y_3Al_5O_{12}$ و YAG) تنوعاً من الطرق الحرارية المائية المستخدمة لو أن المواد البادئة يكون لها ذويانيات مختلفة عن بعضها البعض. في هذه الحالة يوضع أكسيد اليتريوم (Y_2O_3) في القطاع الأبرد من المعقمة وأكسيد الألومنيوم على هيئة ياقوت أزرق في الطرف الساخن لكي تزيد من ذويانيته (الشكل رقم ٣,٨) يتكون YAG حيث تلتقي المنطقتان.



الشكل رقم (٣,٨). ترتيب حرّمائي لتشبيد الـ YAG بدءاً من متفاعلين بدويانيتين مختلفتين.

(٣,٥,٢) غازات عند ضغط عالٍ High Pressure Gases

تستخدم هذه الطريقة عادة لتحضير أكاسيد وفلوريدات فلز في حالات أكسدة أقل ثباتاً. على سبيل المثال، يمكن للبروفسكيت $SrFeO_3$ المحتوي على Fe(IV) أن يصنع من تفاعل $Sr_2Fe_2O_3$ والأكسجين عند 340 atm. تم

أيضاً استخدام الفلورين عند ضغوط عالية ($> 4 \text{ kbar}$) في تشييد فلوريدات ثلاثية تحتوي على حالات أكسدة مرتفعة، على سبيل المثال، Cs_2CuF_6 محتويّاً على Cu(IV) .

(٣, ٥, ٣) ضغوط هيدروستاتيكية Hydrostatic Pressures

إن تطبيق الضغوط ودرجات الحرارة العالية يمكن أن يحد تفاعلات وتغيرات أطوار لا تكون ممكنة تحت الظروف المحيطة. نتجه بتطبيق ضغوط عالية جداً إلى تقليل الحجم وبالتالي نحسن كفاءة التراص؛ طبقاً لذلك تتجه أرقام التناسق إلى الزيادة، حتى الآن يمكن لـ Si أن يتحول من التناسق الرباعي لتركيب الألماس إلى التناسق السداسي لتركيب القصدير الأبيض، ويمكن لـ NaCl (تناسق سداسي) أن يتغير إلى تركيب CsCl (تناسق ثنائي). تنوع عديد من تصميمات أجهزة يكون متاحاً لإحراز الضغوط العالية المتوقعة. بشكل أساسي يسمح ترتيب المكبس والأسطوانة piston and cylinder بتشبيد عند ضغوط عالية حتى 5 GPa (50000 atm) و 1800 K ، لكن يمكن لجهاز السيئر belt apparatus باستخدام أسطوانتين متقابلتين من كربيد التنجستين أن يصل إلى 15 GPa و 2300 K ويستخدم في عمل الألماس الصناعي. حديثاً تم استخدام سندان الألماس diamond anvils لنصل إلى ضغوط 20 GPa . يمكن لسندانات الألماس أن تترتب إما في تشكيل اثنين متقابلين مباشرة، أربعة في تشكيل رباعي متقابل أو ستة في تشكيل ثنائي (الشكل رقم ٩، ٣)، لكن برغم إحرازها لضغوط أعلى عن الطرف الآخر، فإن لها عيباً هو أنها تعمل بكميات مليجرامية من المادة وبالتالي تكون أكثر إفادة لفحص انتقالات طور عنها للتشبيد.



الشكل رقم (٩، ٣). خلية ضغط عالي (مجملة من Cornell of High Energy Synchrotron Source).

(٣, ٥, ٤) الألماسات الصناعية Synthetic Diamonds

نشأ الاهتمام بإنتاج الألماسات الصناعية أثناء الحرب العالمية الثانية؛ لقد كانوا في أمس الحاجة إلى أدوات قطع مثقمة من الألماس تستخدم لتصنيع قطع غيار حربية وكان الخوف من أن مصدر جنوب أفريقيا للأحجار

الطبيعية ينضب. لقد بدأ GEC برنامج بحث لمحاكاة الظروف الحرارية الأرضية التي تنتج الأحجار الطبيعية. في عام 1955 نجحوا بشكل كامل في نمو البلورة حتى 1 mm في الطول بإذابة الجرافيت في مصهور فلز مثل النيكل، الكوبالت أو التتالم في وعاء من البيروفليت pyrophyllite وتعريض الجرافيت إلى ضغط 6 GPa ودرجة حرارة 2300 K حتى تتكون بلورات الألماس. بعمل مصهور الفلز كمادة حافزة منخفضة لدرجة حرارة وضغط التشغيل بتتقيح العملية تم صنع أحجار كريمة تماماً في عام 1970.

للألماس أعلى موصلية حرارية معروفة، خمس مرات مثل الموصلية الحرارية للنحاس، من ثم نشعر بالبرودة عند لمسها ولذلك لقب "بالثلج". لقد وجد أن زيادة نسبة $^{12}\text{C} - ^{13}\text{C}$ في الألماس الاصطناعي يمكن أن يحسن الموصلية الحرارية حتى 50%. يحدث التعزيز النظائري بإدخال شريط ألماس CVD (انظر المقطع ٦، ٣) من الميثان الغني بـ ^{12}C . يتهشم هذا ويستخدم في تصنيع الألماس الاصطناعي بالطريقة العادية. إن هذه الألماسات العازلة كهربائياً من الممكن أن تكون بالوعات حرارة مؤثرة للدوائر الميكرونية أو الصغرية micro circuit.

(٣، ٥، ٥) موصلات فائقة التوصيل (الكهربي) عند درجة حرارة عالية

High Temperature – Superconductors

يزيد الضغط من كثافة SrCuO_2 بحوالي 8% ويتغير تناسق Cu-O من سلاسل إلى صفائح CuO_2 في بعدين. لقد استخدم الضغط العالي لصنع مواد فائقة التوصيل عند درجة حرارة عالية؛ حيث إن هذا يسهل تكوين صفائح Cu-O في بعدين ضرورة لهذا النوع من الموصلية (انظر الفصل العاشر).

(٣، ٥، ٦) أقسى من الألماس Harder than Diamond

إن البحث عن مادة أقسى من الألماس قد تم التركيز عليه حديثاً على الفوليرين، C_{60} . فوق 8 GPa و 700 K يكون الفوليرين buckminsterfullerene طورين لا بلورين يكونان أقسى من الألماس. تتخذ العينات سندانات الألماس عندما يتم عصر هذه العينات بينها! رغم أنها أقسى من الألماس فإن لهذه الأطوار كثافة أقل وتكون أشباه موصلات.

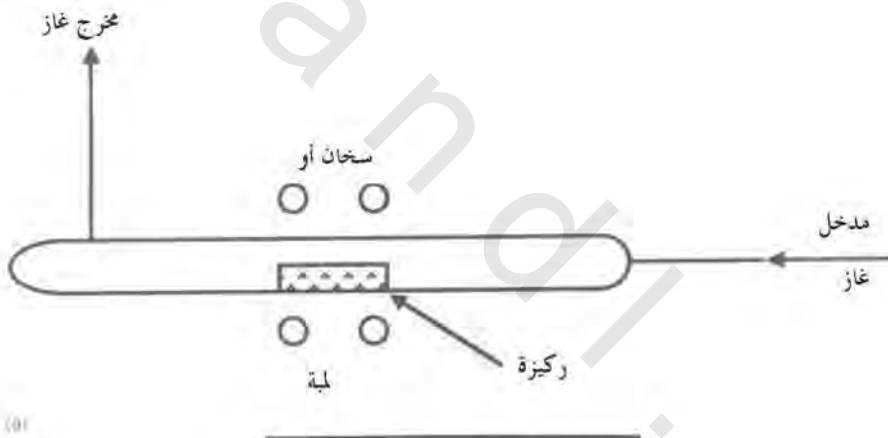
(٣، ٦) ترسيب بخار كيميائي

Chemical Vapour Deposition (CVD)

حتى الآن قد أغلقت طرق التحضير على المتفاعلات التي تكون في الحالة الصلبة أو في المحلول. في CVD تحضير المساحيق والمركبات دقيقة التبلور من متفاعلات في الطور البخاري ويمكن أن ترسب على ركيبة (مثل

شريحة رقيقة من فلز أو سيراميك) لكي تكون طبقة رقيقة من بلورة وحيدة للأجهزة (انظر المقطع ١، ٧، ٣). تسخن المواد الأولية المتطايرة أولاً لتكون أبخرة؛ ومن ثم يتم خلط هذه عند درجة حرارة مناسبة وتُنقل إلى الركيزة لترسيب باستخدام غاز حامل؛ أخيراً، تبلور المادة الصلبة الناتجة خارجياً. قد يسخن الوعاء كلياً مما يؤدي إلى أن يرسب الناتج فوق جدران الوعاء. عادة يتم تزويد الركيزة بالطاقة اللازمة لبدء التفاعل. يوضح الشكل رقم (٣، ١٠) (a) تجهيز تخطيطي لترسيب بخار كيميائي. تكون المواد الأولية التقليدية هي الهيدريدات، الهاليدات والمركبات العضو معدنية بسبب أن هذه المركبات تميل إلى أن تتبخر؛ لو استخدم مركب عضوي معدني كبشير، فعالباً ما يشار إلى الطريقة على أنها MOCVD (عضو معدني CVD).

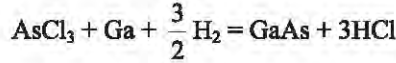
تكمّن مميزات الطريقة في أن درجات حرارة التفاعل تكون نسبياً منخفضة، يمكن التحكم في النسب الوزنية التركيبية بسهولة ويمكن إدخال مادة شائبة.



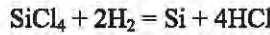
الشكل رقم (٣، ١٠). (a) مفاعل ترسيب طور بخار-كيميائي (b) مقطع عرض بسمك 100 μm من غشاء الماس CVD تم إنشاؤه بواسطة منفذ DC قوسي. تكون الطبيعة العمودية للإتناء واضحة حيث هناك زيادة في نوعية الغشاء وحجم الحبيبة مع زمن الإتناء. (معاملة من بول ماي ومايك أشفولد، جامعة بريستول).

Preparation of Semiconductors تحضير أشباه الموصلات (٣, ٦, ١)

تستخدم الطريقة بشكل واسع لتحضير أشباه موصلات المجموعة III-V والسيلكون للأجهزة. تم تجربة تفاعلات عديدة لتحضير GaAs تشمل الكلوريدات والهيدريدات، وعلى سبيل المثال، تفاعل $AsCl_3$ مع Ga في وجود الهيدروجين:



يمكن تحضير السيلكون لأجهزة أشباه الموصلات باستخدام هذه الطريقة من اختزال $SiCl_4$:

**Diamond films** أغشية الألماس (٣, ٦, ٢)

للألماس خواص مفيدة عديدة بالإضافة إلى كونه أقوى مادة معروفة، فإن له أيضاً أفضل موصلية حرارية (عند درجة حرارة الغرفة)، مادة عازلة كهربائياً وله أعلى نفاذية في منطقة IR من طيف أي مادة معروفة. يمكن عمل أغشية الألماس بطريقة CVD عند ضغط منخفض ودرجة حرارة دون 1300K بتسخين مخلوط غازي محتو على الميثان (أو الأستيلين) والهيدروجين، أو بواسطة كسر مثل تلك المخاليط بأشعة الميكروويف؛ من ثم ترسب ذرات الكربون والشقوق المحتوية على الكربون على ركيزة. صممت التجارب الأولية لترسيب طبقات وحيدة التبلور على بذرة الألماس وبالتالي تبنى طبقة الألماس أكبر. لقد ترسبت طبقات ألماس دقيقة التبلور أيضاً على أسطح السيلكون والفلز. لقد استخدمت هذه الطبقات لطلاء بصري غير قابل للخدش، لطلاء السكاكين والمشارط لكي تحتفظ بحدتها ولها إمكانية أن تُستخدم في الطلاء المقاوم للتآكل للأجزاء المتحركة.

Lithium Niobate نيوبات الليثيوم (٣, ٦, ٣)

استخدمت طريقة الصل - جلّ الأكاسيد الألكيلية لليثيوم والنيوبيوم لتحضير نيوبات الليثيوم. تستخدم الأكاسيد الألكيلية غالباً في طرق CVD، لكن مع الأسف لتحضير نيوبات الليثيوم تكون الأكاسيد الألكيلية أقل تطايراً بكثير عن الأكاسيد الألكيلية للنيوبيوم ولكي نحصل على الفلزين مرسيين معاً فمن الأفضل أن تستخدم مركبات متشابهة التطايرية أو التبخر. إحدى الطرق حول هذه المسألة هو أن تستخدم مركباً أكثر تطايراً لليثيوم. استخدمت إحدى الطرق المسجلة β - ثنائي الكتيون لليثيوم الذي يكون الليثيوم فيه متناسقاً مع $(Me_3CCOCH_2COCMe_3)$ (الشكل رقم ١١, ٣).

يسخن مركب الليثيوم عند حوالي 520 K وخماسي أكسيد ميثيل النيوبيوم niobium pentamethoxide عند 470 K في تيار من الأرجون المحتوي على الأكسجين. يترسب نيوبات الليثيوم على وعاء التفاعل الذي يكون مسخنًا إلى 720 K.

في هذا المثال، سخنت المركبات البشائرية المتطايرة للحصول على الناتج. استخدمت مصادر أخرى للطاقة، الشعاع الكهرومغناطيسي على سبيل الذكر. معطى في القطاع التالي على النمو الفوقي البلوري لطور البخار مثال على ترسيب طور البخار مشتملاً التفكك الضوئي.



الشكل رقم (٣، ١١). ثنائي كيتونات β - لليثيوم من 2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dione. Li أزرق، O رمادي شاحب، C رمادي داكن.

(٣،٧) تحضير بلورات وحيدة

Preparing Single Crystals

قد نكون بحاجة إلى بلورات وحيدة خالية من العيوب، وبدرجة نقاوة عالية لعدد من التطبيقات، لاشيء أكثر احتياجاً من صناعة الإلكترونيات وشبه الموصلات. لقد تم تطوير طرق عديدة لتحضير أشكال بلورية مختلفة مثل البلورات الكبيرة، الأغشية... إلخ. بعض الطرق المهمة موصوفة في التالي.

(٣،٧، ١) طرق نمو بلوري فوقي Epitaxy Methods

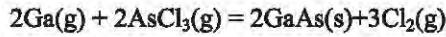
نمو فوقي بلوري لطور بخار (VPE) Vapour Phase Epitaxial Growth

تستخدم طرق CVD الآن لتصنيع أغشية رقيقة عالية النقاوة في الإلكترونيات حيث ينبغي للطبقات المترسبة أن يكون لها توجه كريستالوجرافي في النمو البلوري الفوقي يتفكك البشير في الطور الغازي وتبنى بلورة وحيدة طبقة طبقة على ركيزة، متبينة نفس التركيب البلوري مثل الركيزة. إن هذه طريقة مهمة لتطبيقات شبه الموصل

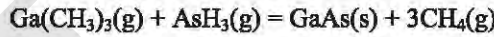
حيث نكون بحاجة إلى تركيب يمكن التحكم فيه. تم على سبيل المثال تحضير أرسنيد الجاليوم GaAs بطرق نمو فوقى بلوري لطور بخار عديدة.

أرسنيد الجاليوم Gallium arsenide

في إحدى الطرق يستخدم كلوريد الزرنيخ (III) (AsCl_3 ، درجة غليان 376 K) لنقل بخار الجاليوم إلى موقع التفاعل حيث يترسب أرسنيد الجاليوم في طبقات يكون التفاعل المستخدم هو:



طريقة بديلة لبخار الجاليوم هو مركب عضو معدني للجاليوم. أحد التحضيرات تفاعل ثلاثي ميثيل الجاليوم $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ مع زرنيخ عالي التطاير (سام أيضاً) (AsH_3).



تلوريد الزئبق Mercury telluride

حضر تلوريد الزئبق (HgTe) للمرة الأولى بنمو فوقى بلوري لطور بخار في عام 1984. توضح هذه الطريقة استخدام الأشعة فوق البنفسجية كمصدر طاقة للتفكك. يمر ثنائي إيثيل التلوريوم في تيار من غاز الهيدروجين الحامل فوق الزئبق الساخن حيث يتم التقاطه بواسطة بخار الزئبق. حيث يمر الغاز فوق الركيزة، فإنه يكون معرضاً إلى إضاءة فوق بنفسجية ويترسب تلوريد الزئبق. تُسخن الركيزة إلى 470 K التي تكون حوالي 200 K أقل من درجة الحرارة المطلوبة للتفكك الحراري. إن استخدام درجة حرارة أقل مكن الباحثين فيما بعد أن يبنوا بلورة من تلوريد الزئبق وتلوريد الكاديوم بالتناوب بسبب أن انتشار طبقة داخل أخرى يكون بطيئاً عند درجات الحرارة المنخفضة.

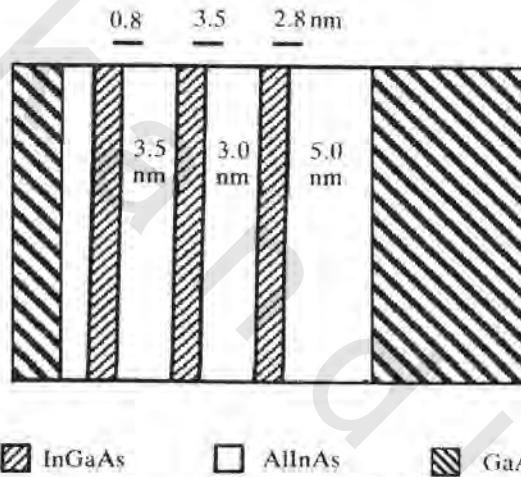
إن إنتاج بلورات وحيدة بتركيب متغير يمكن التحكم فيه بعناية يكون أساسياً لأجهزة شبه الموصل. إن إنتاج بلورات لليزر الكمي quantum well lasers يوضح مدى الحرص في إمكانية التحكم في مثل تلك التشييدات.

نمو بلوري لحزمة جزيئية (MBE) Molecular Beam Epitaxy

إن الشعاع الجزيئي هو تيار ضيق من الجزيئات يتكون بتسخين مركب في فرن مع فتحة تكون ضيقة مقارنة بمتوسط المسار الحر للجزيئات الغازية الناتجة. يمكن بناء طبقات رفيعة بتوجيه شعاع من جزيئات البشير بداخل

الركيزة. يحفظ النظام تحت تفريغ عالٍ فائق. بسبب الضغط المنخفض جداً لا تحتاج المواد المتفاعلة إلى أن تكون متطايرة بمثل درجة طرق ترسيب بخار. إحدى التطبيقات على هذه الطريقة هو نمو بلورات وحيدة لتلاحق كمي من الليزر (انظر الفصل الثامن) حيث لابد للبلورة أن تحتوى على طبقات بسمك النانومتر من $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ و $Al_{0.48}In_{0.52}As$. يصف الشكل رقم (٣، ١٢) طبقات من مادة الليزر.

توجه حزم من الألومنيوم، الجاليوم، الزرنيخ والأنديموم على بلورة InP المسخنة. تحتاج الركيزة إلى أن تكون مسخنة للسماح للذرات أن ترسب من الحزم لكي تهاجر إلى مواضع الشبكية الصحيحة لها. يتم ضبط الضغوط النسبية لمكون الحزم لكل طبقة لكي تعطي المكونات المطلوبة.



الشكل رقم (٣، ١٢). طبقات من منطقة نشطة من تلاحق ليزر كمي.

(٣، ٧، ٢) نقل بخار كيميائي Chemical Vapour Transport

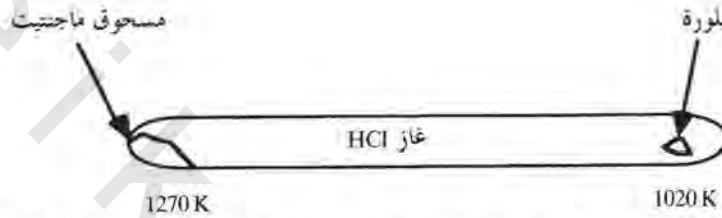
في طريقة CVD تتكون المواد الصلبة من مركبات غازية. في طريقة نقل بخار كيميائي، تتداخل المادة أو المواد الصلبة مع مركب متطاير وترسب الناتج في أجزاء مختلفة من الجهاز. وتستخدم هذه الطريقة لكل من تحضير المركبات ونمو البلورات من مسحوق أو مادة بلورية أقل نقاوة.

ماجنتيت Magnetite

لقد استخدم نقل بخار كيميائي لنمو بلورات ماجنتيت باستخدام تفاعل الماجنتيت مع غاز كلوريد الهيدروجين:



يوضع الماجنيتيت المطحون عند أحد أطراف وعاء التفاعل ويتم تفريغ الأنبوبة. يدخل غاز HCl وتحتّم الأنبوبة ومن ثم تسخن. يكون التفاعل ماصاً للحرارة (موجب ΔH_m°) وبالتالي يتحرك الاتزان إلى اليمين كلما ارتفعت درجة الحرارة. هكذا يتفاعل الماجنيتيت مع غاز كلوريد الهيدروجين عند الطرف الساخن من الأنبوبة وينقل إلى الأنبوبة على هيئة كلوريدات نحاس غازية. عند الطرف البارد من الأنبوبة ينزاح الاتزان إلى اليسار ويترسب الماجنيتيت (الشكل رقم ١٣، ٣).



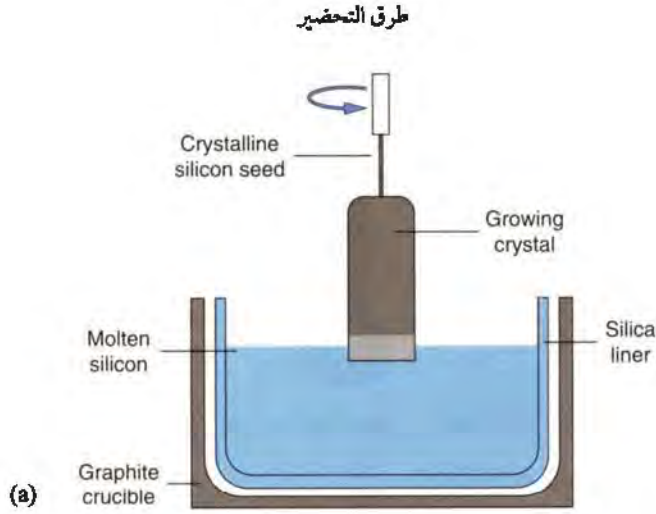
الشكل رقم (١٣، ٣). نمو بلورات ماجنيتيت magnetite باستخدام انتقال بخار كيميائي

طرق انصهار Melt methods

تعتمد طرق الانصهار على كون المركب مستقراً في الطور السائل، وعلى توافر وعاء خامل عند درجة حرارة عالية.

طريقة تشوشر السكي The czochralski process

ينبغي للسليكون المطلوب للصناعات الإلكترونية لأجهزة أشباه موصلات أن يحتوي على مستويات من شوائب رئيسية مثل الفسفور والبورون بمعدل أقل من ذرة واحدة في 10^{10} Si. يتحول السليكون أولاً إلى ثلاثي كلوريد السيلين trichlorosilane, $SiHCl_3$ ، الذي من ثم يُقطر ويتفكك على قطبان من سليكون عالي النقاوة عند 1300 K لكي يعطي سليكون متعدد البلورات عالي النقاوة. يتم عمل هذا على بلورات وحيدة كبيرة بطريقة تشوشر السكي. ينصهر السليكون في جو من الأرجون ومن ثم يستخدم قضيب من بلورة وحيدة كبذرة تنغمس في المصهور، ومن ثم تسحب ببطء، جاذبة معها بلورة وحيدة باستطالة إلى حد ما في نفس التوجه مثل البذرة الأصلية (انظر الشكل رقم ١٤، ٣). بالإضافة إلى السليكون يمكن استخدام هذه الطريقة لتحضير مواد شبه موصل أخرى مثل Ge و GaAs وللسيراميكيات مثل البيروفسكيت والجرانيت.



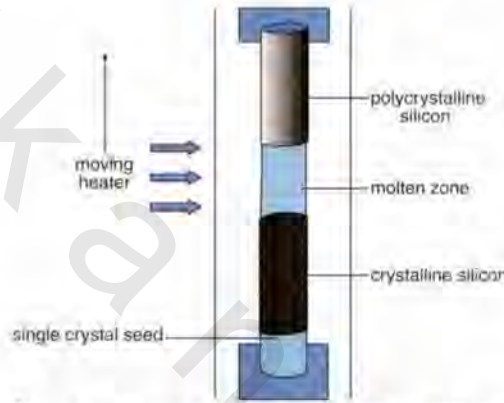
الشكل رقم (١٤، ٣). (a) طريقة تشوشرالسكي Czochralski لإنتاج بلورة نقية جداً من السليكون (b) سليكون boule.

استخدام معدلات تدرج حرارية Using temperature gradients

تستخدم هذه الطريقة لتحضير بلورات وحيدة كبيرة من السليكون الذي يمكن أن يقطع إلى شرائح رفيعة للصناعات الإلكترونية. يعلق قضيب متعدد التبلور من السليكون رأسياً وتتصل به بلورة وحيدة كبذرة من أحد طرفية. بتحريك السخان تسخن المنطقة حول البلورة البذرة وتجتاز منطقة منصهرة طول القضيب (طريقة طفو- نطاق

the float-zone process)، منتجة بلورة وحيدة كلما تحركت (الشكل رقم ١٥، ٣). لهذه الطريقة ميزة تنقيح الناتج - ما يسمى بتنقيح منطقة zone refining - حيث تتجه الشوائب إلى أن تبقى ذائبة في المصهور وهكذا يتم تجنبها قبل تكوين البلورة حتى النهاية، حيث يمكن فصلها ونبذها.

تشمل الطرق ذات العلاقة طريقتي Bridgman وستوكبارجر Stockbarger حيث يتم المحافظة على معدل تدرج حراري عبر المصهور بحيث يبدأ التبلور عند الطرف البارد؛ يمكن إحراز هذا باستخدام فرن بمعدل تدرج حراري أو بسحب العينة خلال فرن.



الشكل رقم (١٥، ٣). طريقة تعويم - نطاق لإنتاج بلورات نقية جداً من السليكون.

طريقة اللهب ومصهور البلازما Flame and plasma fusion methods

في طريقة فيرنيلول Verneuil تنصهر العينة المطحونة في درجة حرارة عالية، بلهب أكسي هيدروجين ويسمح للنقاط أن تسقط على بلورة بذرة حيث تتبلور. إن هذه طريقة قديمة تستخدم في الأصل لإنتاج ياقوت صناعي. يمكن باستخدام نفس الطريقة، لكن باستعمال شعلة ليزر لصهر المسحوق أن نحرز أيضاً درجات حرارة أعلى.

انصهار الجمجمة Skull melting

تستخدم طريقة انصهار سكول لنمو بلورات أكسيد كبيرة. يُنتج بقوة حتى 50 kW، 4 MHz تردد راديو الذي ينتقل إلى ملف ملفوف حول البوتقة الجمجمة. تصنع البوتقة من النحاس وتتكون من أصابع مبردة بالماء وقاعدة وتفصل المادة المنصهرة من بوتقة النحاس بطبقة رقيقة من مادة ملبدة. يمكن للإناء أن يُفْرغ ويُملأ بجو ملائم. يمكن باستخدام هذه الطريقة إحراز درجات حرارة حتى 3600K مما يسمح بنمو بلورات كبيرة (عدة سنتيمترات) من أكاسيد حرارية (ذات درجة انصهار عالية جداً) مثل ZrO_2 ، ThO_2 ، CoO ، و Fe_3O_4 .

Solution Methods (٣,٧,٣) طريقة المحلول

لقد تم نمو بلورات بشكل تقليدي من محاليل مشبعة في مذيب؛ تُحضر محاليل ساخنة ومن ثم تبرد وترسب البلورات من محاليل فوق مشبعة. يمكن استخدام تقنيات عديدة لحث التبلور تشمل هذه تبخير المذيب إما بالتسخين وإما بتركه في الجو أو في مجفف أو تحت ضغط مختزل. تجميد المذيب وإضافة مكونات أخرى (مذيب أو ملح) لكي نخترل الذوبانية. للمواد الصلبة مثل الأكاسيد التي لا تكون ذائبة في الماء إلى حد كبير، بالإمكان إذابتها في مصهور من البورات، الفلوريدات أو حتى الفلزات، التي فيها يطلق على المذيب بصفة عامة فيض أو صاهر حيث إنه يخفض من درجة انصهار المادة المذابة. من ثم يبرد المصهور ببطء حتى تتكون البلورات وبعدئذ يسكب الفيض (أو الصاهر) أو يذاب بعيداً. لقد تم استخدام هذه الطريقة بنجاح لتحضير بلورات سليكات، كوارتز والألومينا بين بلورات أخرى عديدة.

(٣,٨) إقحام

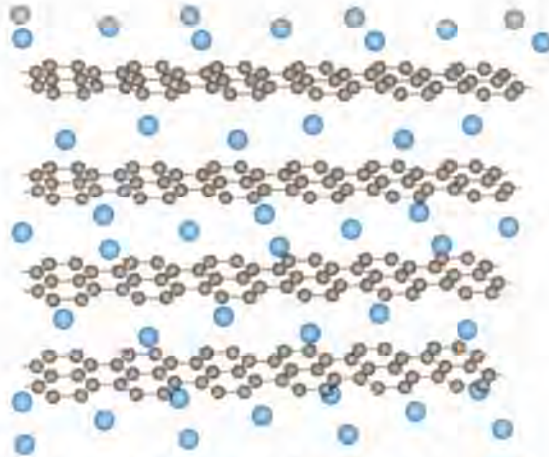
Intercalation

تسمى المواد الصلبة المصنوعة بالغرس الانعكاسي لجزئيات مضيئة داخل الشبكيات بمركبات إقحام *intercalation compounds*، وبرغم أنها طبقت في الأصل إلى مواد صلبة طباقية *layered solids* فإنها أخذت لتشمل مواد صلبة أخرى بتداخلات عائل - مُضَيَّف متشابهة. تكون لمركبات الإقحام أهمية كمادة حافزة، كمادة صلبة موصلة، وبالتالي كمادة يصنع منها أقطاب *electrodes*، كوسيلة لتغليف جزئيات على هيئة كبسولات لاحتفالية استخدامها في أنظمة تصريف دواء.

(٣,٨, ١) مركبات إقحام من الجرافيت *Graphite Intercalation Compounds*

تكون العديد من المواد الصلبة الطباقية مركبات إقحام، حيث يغرس جزيء متعادل بين طبقات ضعيفة الترابط. على سبيل المثال، عندما يتفاعل بخار البوتاسيوم مع الجرافيت فوق درجة انصهار البوتاسيوم (337K) فإنه يكون مركباً ذهبياً KC_8 الذي فيه يقع البوتاسيوم بين طبقات الجرافيت، وتزيد المسافة بين الطبقات بحوالي 200 pm (الشكل رقم ١٦, ٣). إن إضافة كمية صغيرة من KO_2 إلى مصهور البوتاسيوم ينتج عنها تكوين طبقة ثنائية من ذرات بوتاسيوم بين طبقات الجرافيت وتكون الصيغة قريبة إلى KC_4 .

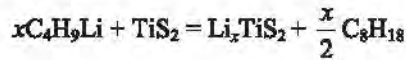
يعطى البوتاسيوم إلكترونات إلى الجرافيت (مكوناً K^+) وتزيد موصلية الجرافيت. لقد تم أيضاً صنع مركبات إقحام مستقبل - معطى من الجرافيت مع NO_3^- ، CrO_3 ، Br_2 ، $FeCl_3$ و AsF_5 . لبعض هذه المركبات موصلية تصل إلى الألومنيوم (انظر الفصل السادس).



الشكل رقم (٣، ١٦). تركيب $K_0.33C$. أزرق، C رمادي.

(٣، ٨، ٢) ثاني كبريتيد التيتانيوم Titanium Disulfide

توجد التراكيب الطباقية أيضاً لأكاسيد وكبريتيدات عناصر انتقالية. يمكن إقحامها بغلزات أقلية (K, Na, Li) لتعطي مواد صلبة فائقة التوصيل ومواد صلبة موصلة يمكن أن تكون مفيدة لمواد بطارية الحالة الصلبة. لكبريتيد التيتانيوم تركيب CdI_2 (انظر الفصل الأول). تكون المادة الصلبة ذهبية اللون ولها موصلية كهربائية على طول طبقات التيتانيوم. إن تكون مركبات إقحام مع معطيات إلكترون يمكن أن تزيد موصلية كبريتيد التيتانيوم، يكون المثال الأفضل هو Li_xTiS_2 . يُشيد هذا المركب في مادة الكاثود للبطارية القابلة للشحن الموصوفة في الفصل الخامس، ويمكن أن تُشيد أيضاً مباشرة بإقحام الليثيوم في TiS_2 بمحلول من بيوتيل الليثيوم.



(٣، ٨، ٣) طَفل مُعمَد Pillared Clays

التعميد هو تقنية لبناء أعمدة جزئية قوية تدعم طبقات طَفل بعيدة بُعداً كافياً لكي تنشأ مسافة في بعدين بين الطبقات، حيث يمكن إقحام جزيئات. في تفاعل تقليدي، يخضع طَفل مثل المونتمورليونيت montmorillonite لتبادل أيوني مع كاتيون غير عضوي كبير $[Al_3O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ بتمليطه أو ردهه بمحلول قلوي من أيونات الألومنيوم. بعد الغسيل بالماء يتم كلستة المادة، تفقد الهيدروكسيدات والماء وتنشأ دعائم ألومينا بين طبقات السليكات، مكونة مادة دقيقة المسام دائمة.

يمكن لدعامات غير عضوية كثيرة أن تُقحم داخل الطّفلة؛ على سبيل المثال، الكلسنة بعد التبادل الأيوني مع أوكسي كلوريد الزركونيوم يمكن أن يُنشئ أعمدة زركونيا.

(٣،٩) اختيار طريقة

Choosing a Method

لم يُستنفذ اختبارنا للطرق. فنحن لم نُعطِ على سبيل المثال، طرق صدمة أو الفوق صوتية، الطرق الإلكترونية، أو تحضير حفازات غير متجانسة. لهذا، فإن هدفنا هنا، ليس تقديم طريقة لاختيار الوسيلة لتحضير منتج معين. (في الحقيقة أوضحت عديد من الأمثلة المعطاة هنا أن طرقاً عدة يمكن أن تكون مناسبة لمادة معينة). بدلاً من ذلك، نحن نأمل أن نعطي بعض الإشارات لتقرير أي الطرق تكون مناسبة لمادة معينة.

من الأهمية اعتبار ثبات المركبات تحت ظروف التفاعل وليس تحت الظروف العادية من الضغط ودرجة الحرارة. كما أوضحنا في هذا الفصل، فقد تم اختيار طريقة معينة بسبب أن الناتج المطلوب يكون ثابتاً فقط عند ضغوط مرتفعة أو بسبب أنه يتفكك لو أن درجة حرارة التفاعل تكون عالية جداً.

في أي شكل تريد للناتج أن يكون؟ ربما تختار على سبيل المثال، طريقة نمو طوري فوقية لطبقة بخار بسبب أن التطبيق يحتاج إلى بلورة وحيدة بطريقة بديلة، ربما تختار طريقة معينة مثل طريقة البشير أو تشييد حراري مائي بسبب أنك بحاجة إلى منتج متجانس.

ما هي درجة النقاوة التي يجب أن يكون عليها الناتج؟ لو أنك تحتاج إلى نقاوة عالية فبإمكانك أن تختار طريقة تشمل مركباً متطائراً كمادة بادئة بسبب أن هذه عادة تكون أسهل في تنقيتها عن المواد الصلبة.

ينبغي اعتبار مدى توافر المتفاعلات المطلوبة لطريقة معينة. لو أنك تعتبر طريقة البشير، هل يوجد بشير ملائم بالنسبة التركيبية الصحيحة؟ تحتاج طريقة CVD إلى متفاعلات متشابهة في التطايرية؛ هل افترضت أن المتفاعلات تقابل هذا الطلب؟ في تشييد بالميكروويف، هل واحد من المواد البادئة على الأقل يمتص أشعة الميكروويف بقوة؟

الأسئلة

Questions

١- تم تحضير طور شيفرل CuMo_6S_8 بطريقة سيراميكية. ما هي المواد الأولية المناسبة وما هي الاحتياجات

التي يجب الأخذ بها؟

٢- ما هي طرق التشييد التي قد تكون مناسبة لإنتاج الخصائص الآتية؟

(أ) غشاء رقيق من مادة.

(ب) بلورة وحيدة.

(ج) بلورة وحيدة تحتوي على طبقات من مادة مختلفة بنفس التركيب البلوري.

(د) مسحوق من تركيب متجانس.

٣- ما هي مزايا و عيوب استخدام طريقة الصُّل - جَلّ لتحضير تيتانات الباريوم للاستخدام في مكثف؟

٤- يُكوّن المركب $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ معروفاً. كيف بالإمكان استخدام هذا لتحضير CuCr_2O_4 ؟ ما هي

المميزات المتوقعة لهذه الطريقة عن الطريقة السيراميكية الحرارية؟ اقترح أي مذيّب يمكن استخدامه لتحضير

المركب الأمونيومي؟

٥- يكون $\beta\text{-TeI}$ طوراً انتقالياً يتكون عند 465 إلى 470 K. اقترح طريقة مناسبة للتحضير.

٦- في الطرق الحرمائية (الحرارية - المائية) المشتملة على الألومينا (Al_2O_3) مثل تشييد الزيوليت، يضاف

القلوي إلى مخلوط التفاعل. اقترح سبباً لهذه الإضافة.

٧- يحضر ZSM-5 بتسخين مخلوط من حمض السليسيك $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ، NaOH ، Al_2SO_4 ، ماء، ن-

بروبيل أمين $n\text{-propyl amine}$ رباعي بروبييل أمونيوم بروميد tetrapropylammonium bromide في مُوصدة لعدة أيام

عند 160°C . يتم تسخين الناتج من هذا التفاعل في الهواء. لماذا يستخدم رباعي بروبييل أمونيوم بروميد في هذا

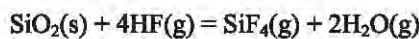
التفاعل وما هو تأثير تفاعل الأكسدة اللاحق.

٨- أي من الأكاسيد التالية بالإمكان أن تكون مرشحات جيدة لتشييد بالميكرويف: BaPbO_3 ، CaTiO_3 ،

KVO_3 ، $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$ ، ZnFe_2O_4 ؟

٩- يمكن لبلورة من السيلكون أن تنمو باستخدام طريقة انتقال بخار كيميائي بواسطة فلوريد الهيدروجين

كغاز حامل. يكون التفاعل الداخلي هو:



١٠- في تحضير نيوبات الليثيوم lithium niobate بواسطة CVD، يستخدم الأرجون المحتوي على

الأكسجين كغاز حامل. في تحضير تليريد الزئبق mercuric telluride، يستخدم الهيدروجين كغاز حامل. اقترح

أسباباً لاختيار هذه الغازات كغازات حاملة.