كلية العلوم

القسم : الفيزياء

السنة : الثالثة

المادة : حالة صلبة١

المحاضرة: السابعة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

٧

2025

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

الباب الرابع
العيوب التركيبية في البلورات
Structural Defects in Crystals

المحتوى

4-1 مقدمة
4-2 العيوب النقطية.
4-3 العيوب النقطية في البلورات الأيونية.
4-4 أنواع أخرى من العيوب النقطية.
4-5 العيوب الخطية.
4-6 العيوب المستوية.
4-7 تعيين تركيز وطاقة التنشيط لتكوين الفراغ.
4-8 تعين طاقة تكوين الفراغ عمليا

الأهداف

بعد استكمال دراسة هذا الباب يجب أن يكون الدارس قادراً على:-

- ❑ وصف الأنواع المختلفة للعيوب التركيبية النقطية منها والخطية.
- ❑ معرفة أنواع وكيفية تكوين الإنخلاعات في الشبيكة البلورية.
- ❑ التمييز بين الإنخلاع اللولبي وإنخلاع الحافة وخصائص كل منهما.
- ❑ تعريف كل من متجه ودائرة بيرجر للإنخلاعات المختلفة.
- ❑ معرفة الأنواع المختلفة من العيوب المستوية.
- ❑ المقارنة بين الأسطح الحرة وحدود الحبيبة والحدود الطورية.
- ❑ فهم منشأ عيوب التعبئة (الرص).
- ❑ استنتاج الصيغة النظرية لتركيز و الفراغات نظريا وكيفية تعيين طاقة التنشيط عمليات.

4-1 مقدمة

يعتبر التنظيم الدوري للذرات في البناء البلوري من أهم الخصائص البلورية، ولذلك، فإنه عند دراسة التركيب الذرى لبلورات المواد فإننا نهتم بمواضع الذرات في البلورة ونتأكد من وجود هذه الذرات فى أماكنها الدورية. وبالرغم من أن وجود العيوب البلورية في كثير من المواد الصلبة يؤدى إلى تحسين بعض خصائصها الفيزيائية إلاّ أنهُ كثيرا ما راود العلماء حلم الحصول على بلورة تامة لدرجة الكمال المطلق في دوريتها ودقة وانتظام تركيبها وتأتى صعوبة ذلك بسبب الكثير من الصعوبات التي تحدث أثناء التحضير. تؤدى هذه الصعوبات إلى الإخلال في الدورية وعدم تكامل التناسق وإنتاج بلورة تحتوى على عيوب في التركيب. تتعدد أنواع العيوب البلورية طبقا لمنشئها، فمثلا وكما ذكرنا من قبل، يعتبر سطح البلورة نوعا من أنواع التشوه وذلك بسبب تعطل التكرار والدورية عند السطح، حيث ترى الذرات القريبة من السطح بيئة محيطة مختلفة عما تراه الذرات الموجودة في عمق البلورة وبالتالي تسلك سلوكا مختلفا. وكذلك، يسبب الاهتزاز الحراري للذرات، حول مواضع اتزانها عند درجة حرارة أكبر من الصفر المطلق، تشوها للبلورة بدرجة تعتمد على درجة الحرارة. كما يؤدى وجود ذرات غريبة في التركيب البلوري إلى خلق عيوبا تسمى بالشوائب. وبالرغم من تقنيات التحضير المتقدمة إلا انه غالبا ما تحتوى البلورة المحضرة على بعض الذرات الغريبة وحتى عند تحضيرها بواسطة أفضل وسائل النمو البلوري فإنه تبقى بعض الشوائب (بتركيز $\sim 10^{12}\ cm^{-3}$)

داخل البلورة وتجعل من الصعب تعيين التركيب البلوري الصحيح. وبناء على ما سبق، لا يكون للبلورات الحقيقية تركيب بنائي تام الانتظام وذلك بسبب وجود عيوب تختلف باختلاف أنواع وأبعاد البلورة. تتعدد العيوب البلورية فمنها: العيوب النقطية والعيوب الخطية والعيوب السطحية. العيوب النقطية هي عبارة عن وجود نقص في بعض نقط الشبيكة البلورية على شكل فراغات تمثل عدم وجود ذرة أو جزئ أو مجموعة من الذرات في نقطة ما بالشبيكة.

من المدهش أن وجود العيوب فى البلورات يؤدى، فى كثير من الأحيان، إلى تحسين الكثير من الخصائص الفيزيائية لبعض المواد حيث يمكن الحصول على سبائك معدنية جديدة تتميز بمقاومة عالية للأحمال المؤثرة. كما تعود خاصية التوصيل الكهربي في بعض أشباه الموصلات إلى وجود كمية ضئيلة من الذرات الشائبة، وكذلك تسبب هذه العيوب مراكز لونية (color centers) في بعض المواد مما يجعلها مناسبة للعديد من التطبيقات التكنولوجية هذا بالإضافة إلى ارتباط التألق الضوئي (photo-luminescence) بهذه الشوائب.

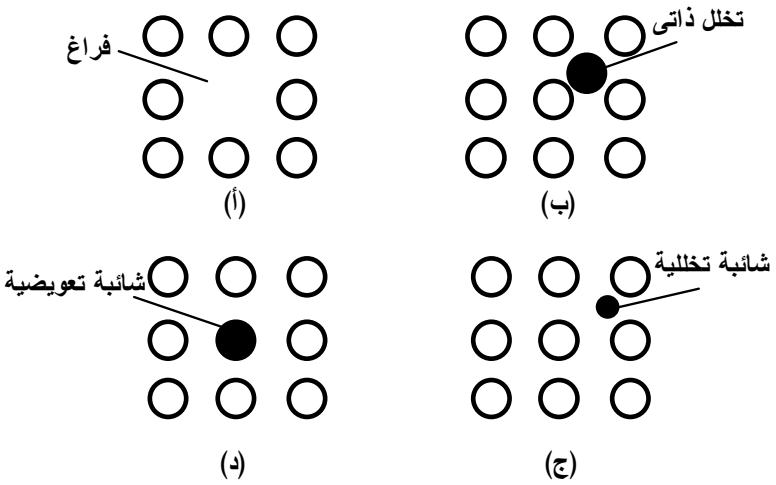
تنقسم العيوب البلورية على عدّة أقسام: 1-عيوب ساكنة، وهى العيوب الدائمة نتيجة تشوه التركيب البلوري، 2- عيوب مؤقتة يمكن التخلص منها بالمعالجة المناسبة و 3- عيوب الإثارة وتحدث نتيجة وجود مؤثر خارجي مثل المجال الكهربي ، المجال المغناطيسي أو خلافه وتزول هذه العيوب بزوال المؤثر. كما يمكن أيضا تصنيف العيوب

البلورية طبقا لنوع التشوه التي تسببه هذه العيوب، على النحو الآتي: 1- عيوب تتسبب في تشويه المنطقة المجاورة لها فقط من الشبيكة البلورية تشوهاً موضعياً محدوداً لا يتعدى بضعة خلايا وحدة وتسمى هذه العيوب بالعيوب النقطية (point defects). 2- عيوب تؤثر في صف بأكمله من صفوف الذرات الشبيكة البلورية، وتسمى هذه العيوب بالعيوب الخطية (line defects) أو الإنخلاعات (dislocations). 3- عيوب مستوية وتشترك فيها ذرات مستوى بلوري كامل. سنتعرض في هذا الباب بالتفصيل لدراسة الأنواع المختلفة من هذه العيوب البلورية وتأثيرها على خصائص البلورة الفيزيائية.

4-2 العيوب النقطية POINT DEFECTS

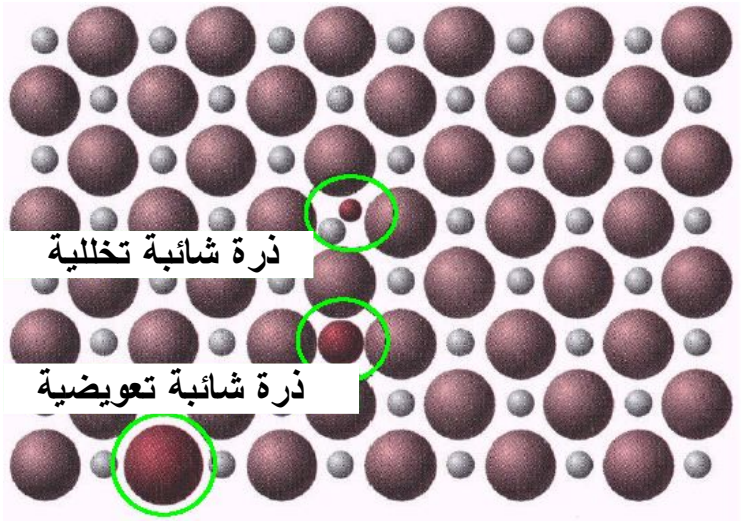
العيوب النقطية هي عيوب موضعية تنشأ من غياب ذرة عن مكانها فى الشبيكة البلورية أو عن وجود ذرة زائدة فى غير مكانها. يوجد نوعان من العيوب النقطية تكون متأصلة في المادة، بمعنى أنها تنشأ أثناء نمو البلورة ومن دون أي تدخل خارجي هما الفراغ (vacancy) والذرة المتخللة (interstitial)، كما هو مبين بالشكل 4-1. ينشأ الفراغ عندما تغيب الذرة عن مكانها في الترتيب الدوري للشبيكة البلورية، كما هو مبين بالشكل 4-1(أ). يكون النوع الثاني من العيوب النقطية عبارة عن وجود ذرة زائدة متخللة في التركيب البلوري، أي تحتل ذرة ما مكاناً بين الذرات الأصلية، سواء كانت هذه الذرة أصلية (من نفس نوع ذرات البلورة) ويسمى العيب في هذه الحالة تخلل ذاتي (self interstitial)، كما هو مبين بالشكل 4-1(ب) أو كانت ذرة غريبة وتسمى الشائبة. فى

الحالة الأخيرة، تحتل الذرة الشائبة مكانا بين الذرات الأصلية (بين المستويات البلورية)، ويسمى العيب النقطي في هذه الحالة بالشائبة المتخللة (interstitial impurity)، كما هو مبين بالشكل 4–1(ج). غالبا ما تكون مثل هذه الشوائب عبارة عن ذرات ذات حجم أصغر من الذرات الأم ويمكنها من شغل مكان بين المستويات الذرية للبلورة من دون إخلال ملحوظ في أبعاد البلورة، كما في حالة الهيدروجين في بلورة الكربون. عندما تحل الذرة الغريبة محل ذرة أصلية في الترتيب البلوري يسمى العيب، في هذه الحالة، بشائبة تعويضية (substitutional)، كما هو مبين بالشكل 4–1(د). يحدث هذا النوع من العيوب عندما تكون حجم الذرة الشائبة كبير ويقارب حجم ذرات البلورة الأصلية، كما في حالة ذرة النيكل في بلورة الحديد. في هذه الحالة لا يضطرب الترتيب البلوري ولكن فقط نوع الذرات في الشبيكة البلورية يكون مختلف.



الشكل 4–1 أنواع مختلفة من العيوب النقطية في بلورة أساسية.

الشكل 4–2 يلخص ويجمع بين أنواع العيوب الناشئة عن وجود ذرات الشوائب في التركيب البلوري بقصد المقارنة.

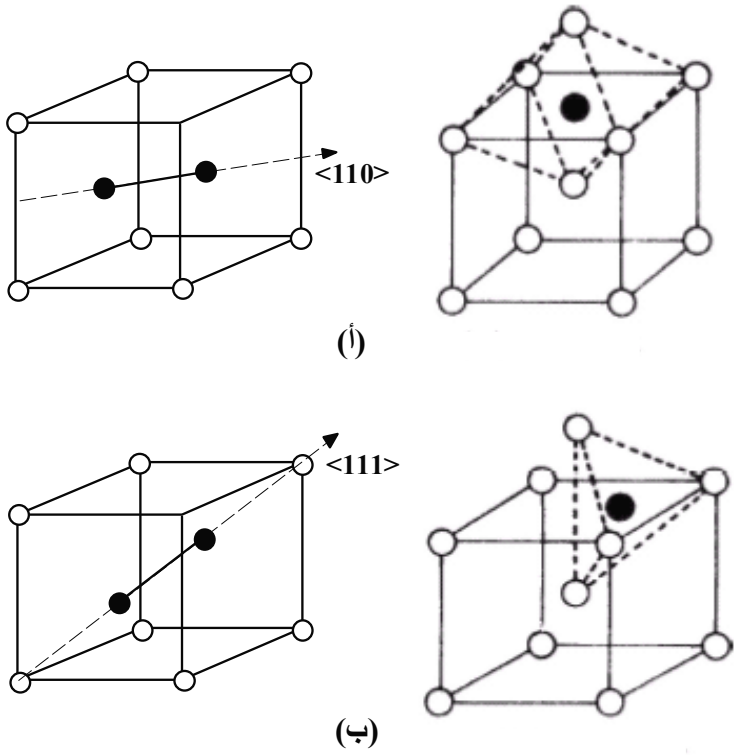


الشكل 4–2 مقارنة العيوب النقطية الناتجة عن الشوائب.

بالإضافة إلى تطابقها مع الذرات المضيفة (الأم) فإن الشوائب التخلليه والذرات التخلليه الذاتية تختلف في الطريقة التي تكمن بها في الشبيكة. يبين الشكل 4–3، بلورة متمركزة الجسم، على سبيل المثال، تحتوى على ذرة متخللة. لكي تحتل الذرة المتخللة ذاتيا هذا المكان فإنها تزيح الذرة المضيفة عن مكانها الطبيعي في البلورة مكونة معها ما يسمى بزوج من الذرات على شكل الدمبل (dumbbell-shaped pair) (الدمبل هو كرتان حديديتان بينهما قضيب معدني)، كما هو مبين في يسار الشكل 4–3. يتعين كل من اتجاه الدمبل المتكون والمسافة بين الذرتين بواسطة الحالة التي معها تكون طاقة وضع الشبيكة نهاية صغرى.

على الجانب الآخر، تحتل ذرات الشوائب المتخللة، أحيانا، مواضع محددة دون إحداث تشوه في البلورة المضيفة. يمكن تسمية هذه المواضع طبقا للشكل المتعدد الأسطح المتكون من التوصيل بين الذرات المضيفة التي تحيط بالذرة المتخللة. يبين الشكل كيف

أن الذرات المتخللة، في البلورة المتمركزة الجسم، تحتل مركز شكل سداسي الأسطح (كما في الجزء (أ)) أو تحتل مركز شكل رباعي الأسطح (كما في الجزء (ب)). يوفر أحد هذين الشكلين (سداسي الأسطح أو رباعي الأسطح) معظم الفراغ لكي تكمن فيه الذرة الشائبة. يعتمد نوع متعدد الأسطح المتكون على طاقة التفاعل بين الذرة الشائبة والذرات المضيفة اعتمادا أساسيا وبشكل حساس.



الشكل 4–3 الشوائب المتخللة في بلورة متمركزة الجسم.

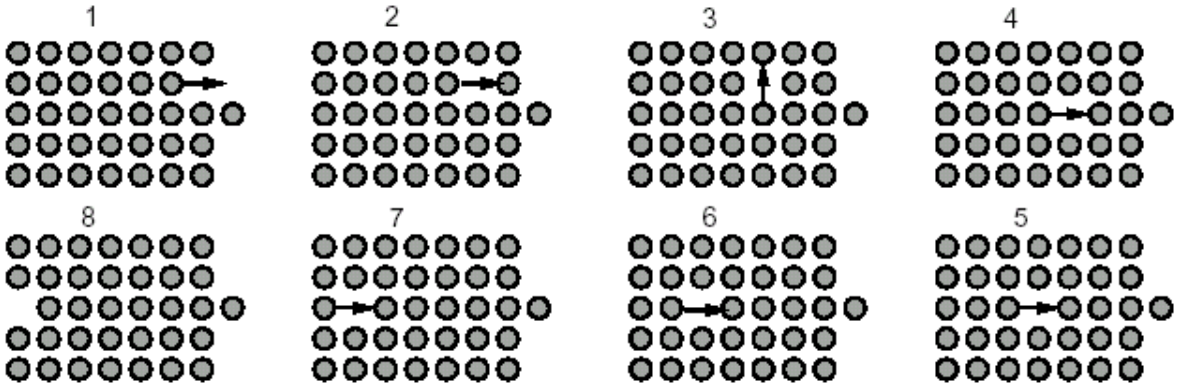
4–3 العيوب النقطية في البلورات الأيونية POINT DEFECTS IN IONIC CRYSTALS

تتكون الشوائب المتخللة والفراغات بشكل طبيعي في البلورات الأيونية كما تحدث في بلورات العناصر الصلبة. ومن ناحية أخرى، بسبب أن الكاتيونات والأنيونات في البلورات الأيونية تحمل شحنات كهربية، فإن عمليات تكون الفراغات أو التخللات هي

عمليات غير مستقلة، نظرا لأن القوى الكولومية (Columbic forces) بين الأيونات في هذه البلورات تكون كبيرة جدا. لذلك، لكي يتكون فراغ أنيون، عن طريق تحريكه إلى السطح، مثلا، فإن السطح سوف تظهر علية شحنة سالبة، بينما تظهر شحنة موجبة حول الفراغ المتكون داخل البلورة، وذلك للمحافظة على التعادل الكهربي للبلورة. يمكن تطبيق نفس المفهوم على فراغات كاتبون الذرة المتخللة ذاتيا.

يكون تركيز الفراغات في المواد النقية صغيرا جدا (حوالي فراغ لكل 10^8 ذرة) ويزداد هذا التركيز بارتفاع درجة الحرارة (حوالي فراغ لكل 10^3 ذرة بالقرب من درجة الانصهار). تعتبر الفراغات مهمة لأنها تحكم معدل الانتشار (أو الإحلال) الذرى في الهيكل البنائى للمادة، بمعنى أن مقدرة الذرات على الحركة في الجسم الصلب يرجع، في المقام الأول، إلى وجود الفراغات. تكون حركة الفراغ داخل المادة عن طريق الإزاحة والإحلال محل الذرات المجاورة. يبين الشكل 4–4 ديناميكية حركة الفراغ داخل بلورة جسم صلب ذو عبوة متراصة (لتبسيط المفهوم، يمكن تشبيه حركة الفراغ بحركة فراغ في جراج سيارات مزدحم).

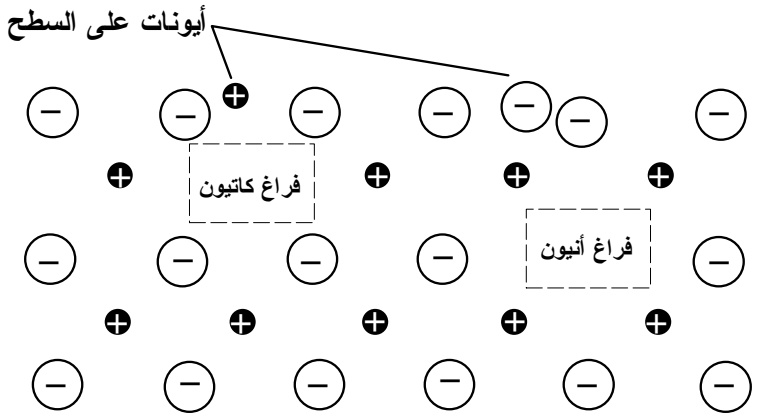
يوجد نوعان من العيوب الفراغية في البلورات الأيونية هما عيب شوتكى (Schottky defect) وعيب فرنكل (Frenkel defect). فيما يلى سندرس بشئ من التفصيل كل نوع من هذه العيوب وذلك بقصد ترسيخ المفهوم وتسهيل المقارنة بينهما.



الشكل 4-4 ديناميكية حركة الفراغ داخل بلورة جسم صلب ذو عبوة متراصة.

4-3-1 فراغات شوتكى SCHOTTKY VACANCIES

يتكون فراغ شوتكى في المركبات الكيميائية ذات النظام البلوري الأيوني والذي يتطلب فيه اتزان الشحنة بين الأيونات المتجاورة. ينشأ فراغ شوتكى عندما تترك الذرة مكانها وتنتقل بخطوات متتابعة حتى تستقر في النهاية على سطح البلورة تاركةً خلفها مكان شاغرا، كما هو موضح في الشكل 4-5، وكنتيجة لذلك يتكون زوج من فراغات الأيونات إحداهما سالب الشحنة والأخر موجب الشحنة للحفاظ على هذا الاتزان الكهربي.



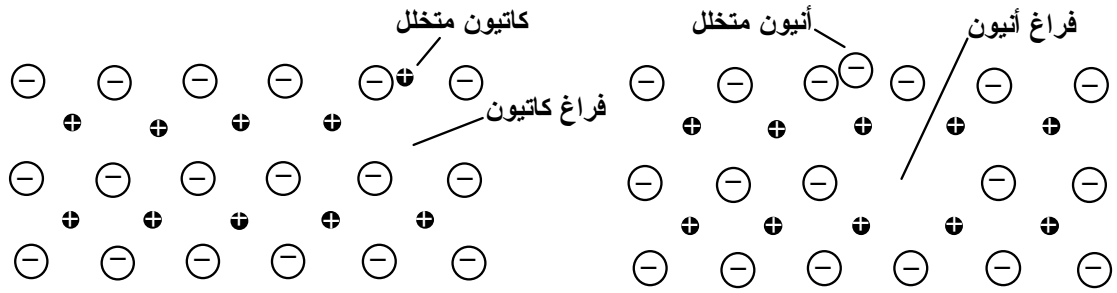
الشكل 4-5 أنواع فراغات شوتكى.

ونظرا لمخالفة شحنة الفراغ المتكون لشحنة الايون الذي ترك مكانه وتحركه إلى

السطح فإن ذلك يكافئ زوج من الايونات المختلفة الشحنة ولذلك يسمى عيب شوتكى، أحيانا، بعيب الزوج الأيوني. يلعب هذا النوع من العيوب دورا كبيرا في تغير بعض الخصائص الفيزيائية للمادة وخاصية سرعة انتشار (diffusion) الذرات داخل البلورة.

4-3-2 فراغات فرنكل FRENKEL VACANCIES

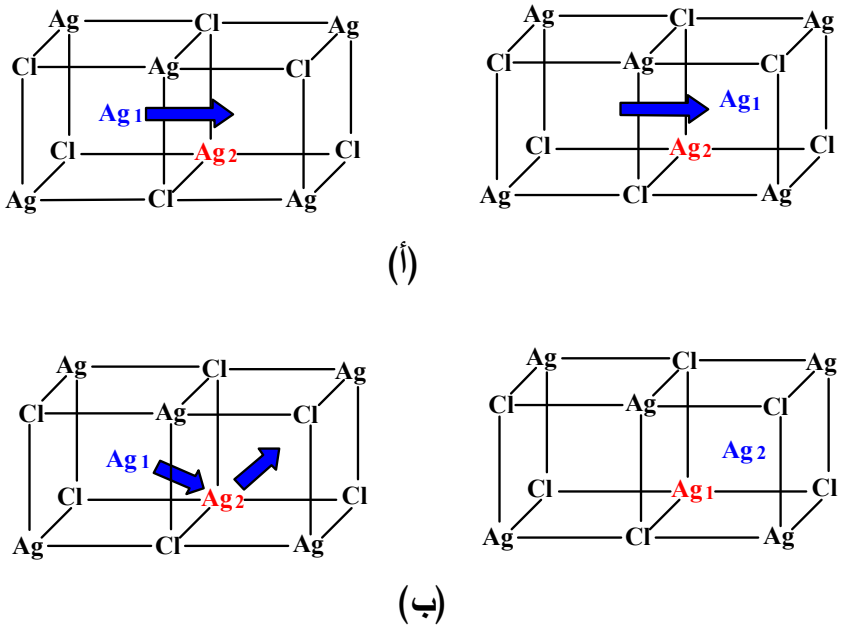
تنشأ عيوب فرنكل في المركبات الكيميائية ذات الرابطة الأيونية ويوجد نوعان من هذه العيوب تحدث في نفس الوقت: النوع الأول هو أن تترك الذرة مكانها الطبيعي في الترتيب الدوري وتنحشر بين الذرات الأخرى، أي تستقر بين المستويات الذرية مكونة ذرة تخللية. بينما يكون النوع الثاني عبارة عن الفراغ الناتج عن ترك الذرة لمكانها في الترتيب. يحمل الفراغ المتكون دائما شحنة مشابهه للشحنات المحيطة به، كما هو مبين في الشكل 4-6. يسمى عيب فرنكل، أحيانا، بعيب الأيون المزاح.



الشكل 4-6 أنواع فراغات فرنكل.

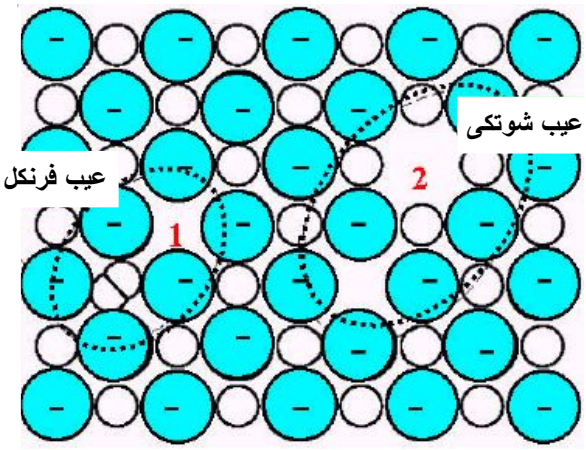
من الممكن أن يتحد الفراغ مع الذرة المتخللة ويختفي العيبان معا، كما إنه من الممكن أن يتحد فراغين لتكوين فراغ ثنائي (divacancy) وتكون حركته أسهل من الفراغ المفرد، كما يمكن أن يتجمع عدد كبير من الفراغات معا وينشأ عن ذلك فجوة. تتحرك

عيوب فرنكل في البلورة الأيونية بأحد طريقتين: بالقفز المباشر للذرة المتخللة، كما هو مبين بالشكل 4-7(أ)، أو بميكانيكية التخلل، كما هو مبين في الشكل 4-7(ب).



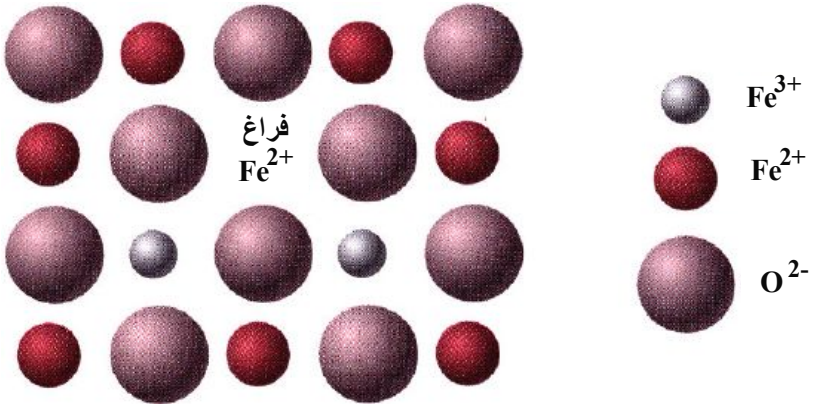
الشكل 4-7 حركة عيوب فرنكل في بلورة كلوريد الفضة

عادة تتكون الفراغات بالقرب من الأسطح الحرة (free surfaces) وبالقرب من حدود الحبيبات (grain boundaries) وأيضا بالقرب من الإنخلاعات. يمكن المقارنة بين عيوب شوتكى وعيوب فرنكل بالرجوع إلى الشكل 4-8.



الشكل 4-8 مقارنة بين عيوب شوتكى وفرنكل.

لا تغير عيوب شوتكى وفرنكل النسبة بين الأنيونات والكاتيونات في المواد الأيونية معروفة الصيغة الكيميائية (stoichiometric compounds)، بينما من الممكن أن تؤدى إلى تغيير التركيب الكيميائي في المواد غير المعروفة الصيغة الكيميائية (non-stoichiometric compounds). تحتوى المواد غير المعروفة الصيغة الكيميائية على عناصر انتقالية، مثل الحديد والذي يمكن أن يوجد على إحدى الحالتين: Fe^{2+} أو Fe^{3+} ولذلك فهي غير معروفة الصيغة الكيميائية. على سبيل المثال، في بلورة أكسيد الحديد، FeO، يكون تكافؤ الحديد 2+. فإذا تحول زوج من ايونات الحديد ذو تكافؤ 2+ إلى حديد ذو تكافؤ 3+، فإن ذلك يتطلب وجود فراغ للمحافظة على تعادل الشحنة، وبذلك يتغير التركيب الكيميائي، كما يتضح في الشكل 4–9.



الشكل 4–9 تكون الفراغ في بلورة أكسيد الحديدوز.

4–4 أنواع أخرى من العيوب النقطية OTHER TYPES OF POINT DEFECTS

بالإضافة إلى الأنواع السابقة توجد أنواع أخرى من العيوب النقطية، حيث تترك ذرة أصلية مكانها في الترتيب المنتظم وتنحشر بين الذرات الأصلية الأخرى وتسمى فى

مكتبة A to Z