الفصل الثانى

العيوب النقطية

1-العيب النفطي : يعرف العيب النفطي بأنه عدم إنتظام في البناء البلوري و يكون محل تواجده في الشبكة البلورية ،و يمتاز بأنه أقصى بعد له في أي إتجاه لا يتجاوز أكثر من عدد قليل من المسافات البينية بين الذرات ، لذا فإنه إما أن يكون على شكل فجوات أو ذرات إضافية (بينية أو ذرات استبدالية).

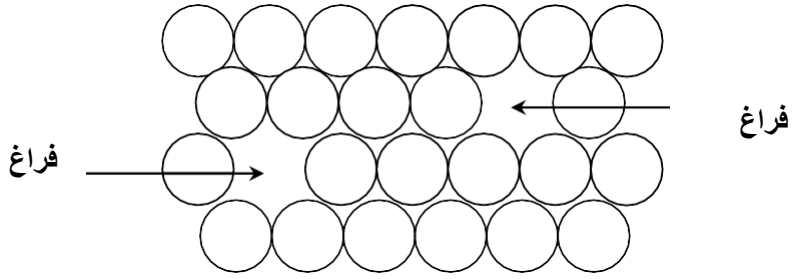
1.1 الفجوات :

تتواجد الفجوات (الفراغات) في كل البلورات بعض النظر عن الطريقة التي يتم فيها تحضير البلورة .

و السبب الكامن وراء ظهور و اختفاء هذه الفجوات باستمرار هو التذبذب الحراري للذرات حول مواقفها في الشبكة .

حيث أن فوق $T=0K°$ تكون الذرات عرضة للتذبذب الحراري حول مواقع التوارزن في الشبكة بمعدل سعة تزداد بازدياد $T°$.

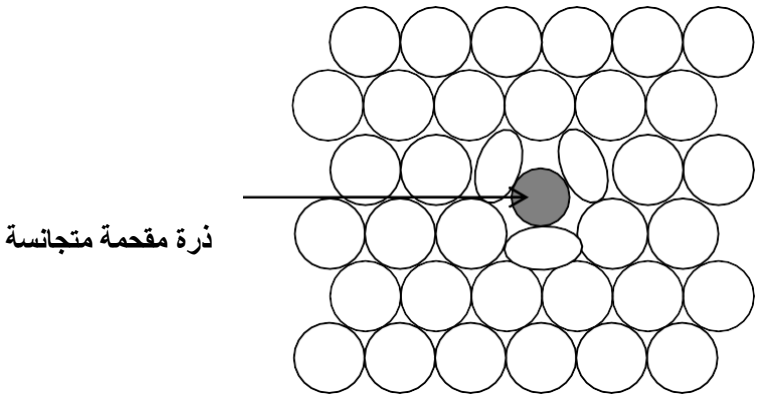
فإذا كان عن$T°$ معينة عدد كبير من الذرات المختلفة ذات السعات المختلفة فإنه يصبح من المحتمل و يشكل كبير ان واحدة من هذه الذرات أو أكثر سوف تنزاح عن موقفها الشبكي مخلفة بذلك فجوة (المشكل) (1).



الشكل (1): الفراغات

2.1 الفراغ البيني الذاتي :

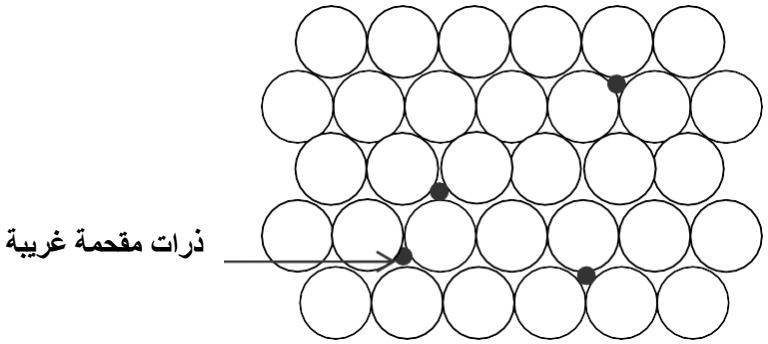
يوجد هذا النوع من الفراغات بين ذرات الشبكة البلورية و يمكن إقحام فيه ذرة من ذرات الشبكة و هذا يعرف بالإنغراس الذاتي شكل (2).



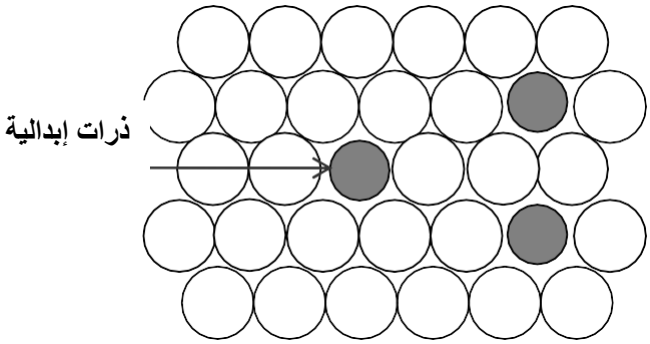
الشكل (2): الإقحام الذاتي المتجانس

3.1 الذ

تختلف هذه الذرة في ترتيبها الكيميائي عن ذرات الشبكة و يمكنها أن تحتل موقع بيني –انغراسي شكل (3) أو موضع إحلالي شكل (4).



شكل (3) الذرات المقحمة الغريبة

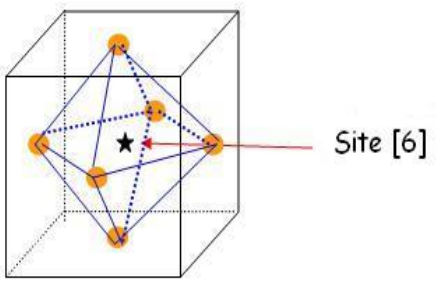


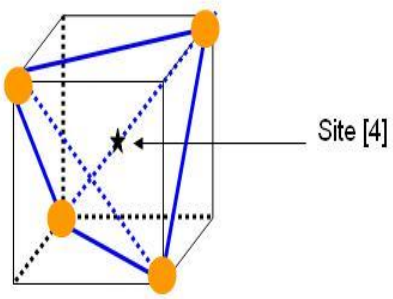
الشكل(4): الذرات الإبدالية

2. الفراغات البينية البلورية في المعادن النقية :

يوجد نوعان من الفراغات البينية في البنى المكعبة و السداسية و هما الفراغات الرباعية السطوح T و الفراغات الثمانية السطوح (0) .

- تكون الفراغات نوع T محاطة بأربع ذرات تقع على رؤوس رباعي سطوح .
- بينما تحاط الفراغات من النوع (0) بست ذرات تقع على رؤوس ثماني سطوح .

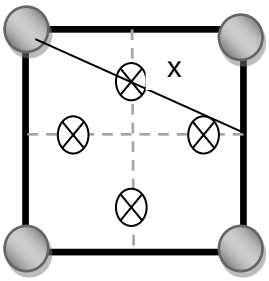




1.2 -المكعب الممركز الجسم bcc:

1- **الفراغات الرباعية السطوح** : يوجد أربع فراغات في كل سطح إحداثياتها من النوع (a/2.a/4.0) رباعي السطوح الناتج غير منتظم حيث نلاحظ كل فراغ من نوع T محاط بأربع ذرات .

يوجد في كل سطح أربع فراغات إحداثياتها من النوع : x^2(a/2.a/4.0)



$$x^2 = \frac{a^2}{4} + a^2 = \frac{5a^2}{4}$$

$$x = \frac{\sqrt{5}}{2}a = R + R_i$$

$$R = \frac{\sqrt{3}}{4}a$$

$$R_i = \frac{a}{4}\left(\sqrt{5} - \sqrt{3}\right) = 0.127\ a$$

$$\frac{R_i}{R} = 0.29$$

R_i: نصف قطر الموقع البيني أو الذرة المقحمة

R: نصف قطر ذرة من ذرات الشبكة البلورية

عدد المواقع الرباعية الرباعية T في الخلية الواحدة هو (12)

(كل وجه به أربعة 24=6x4 كل وجه شارك بـ ½)

2-الفراغات الثمانية السطوح : تحتل هذه الفراغات وسط السطوح و منتصف أضلاع المكعب .

يحاط كل فراغ بست ذرات إحداثياتها هي من النوع (a/2.0.0)و (a /2.a/2.0) و له تناظر ثماني :

4 ذرات تبعد عن الفراغ ببعد قدره $a\frac{\sqrt{2}}{2}$ و ذرتان بـ $\frac{a}{2}$ اذن شكل الفراغ بيضوي (يوجد نصف قطر كبير و نصف قطر صغير)

$$R + R_i = \frac{a}{2}$$

$$R = \frac{\sqrt{3}}{4}a$$

$$R_i = \frac{a}{2}\left(1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\right) = 0.0675\ a$$

$$\frac{R_i}{R} = 0.154$$ نصف القطرالصغير

$$R + R_i = \frac{\sqrt{2}a}{2}$$

$$R_i = \frac{a}{2}\left(\sqrt{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}\right) = 0.2725\ a$$

$\frac{R_i}{R} = 0.629$ نصف القطرالكبير

كل الذرات الإنغراسية تشوه الشبكة البلورية و تزيد من ثابت الشبكة البلورية

هذه الفراغات تحتل وسط السطوح و منتصف أضلاع المكعب حيث يحاط بكل فراغ 6 ذرات

عدد المواقع الثمانية (لدينا 6 في الوجوه تشارك بـ $\frac{1}{2}$ أي 6x1/2=3

و 12 توجد في الأضلاع تساهم بـ ¼ أي 12x1/4=3

و بالتالي عدد هذه المواقع الثمانية الأوجه في الخلية الواحدة هو 6 مواقع .

2.2 المكعب الممركز السطوح CFC

1- الفراغات الثمانية (0) :

تقع مراكز هذه الفراغات في مركز المكعب أي (a/2.a/2.a/2) و منتصف الأضلاع أي انه إحداثياتها من النوع (a/2.0.0) لكل فراغ ست ذرات في الجوار الأول على بعد a/2 .

$$R + R_i = \frac{a}{2}$$

$$R = \frac{\sqrt{2}}{4}a$$

$$R_i = \frac{a}{2}\left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right) = 0.147\ a$$

$$\frac{R_i}{R} = 0.44$$

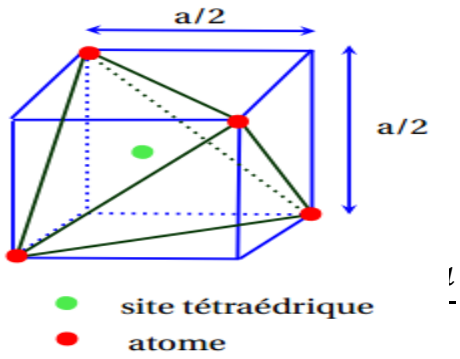
العدد الكلي للفراغات في الخلية الواحدة هو أربعة 4

كل فراغ يحاط به 6 ذرات بجوار أقرب a/2

4=(1+12x1/4)

2- الفراغات الرباعية (T)

يقع مركز هذه الفراغات في مركز المكعبات الصغيرة التي طول ضلعها نصف طول ضلع المكعب الأصلي ، يتكون رباعي السطوح المنتظم من أربع ذرات تقع ثلاثة منها في مركز وجوه المكعب بينما تقع الرابعة عند رأس المكعب .



$$R = \frac{\sqrt{2}}{4}a$$

$$R_i = \frac{a}{4}\left(\sqrt{3} - \sqrt{2}\right) = 0.08\,a$$

$$\frac{R_i}{R} = 0.225$$

العدد الكلي للفراغات في الخلية الواحدة هو 8

- عند إنغراس ذرة واحدة من المذاب في المادة (المذيب) فأنه يحدث ارتفاع عالي للطاقة و بذلك ترفض الشبكة البلورية إستقبال ذرات المذاب المتبقية .
- الشبكة البلورية للحديد تتشوه في حالة دخول ذرات الكربون في الموقع الإنغراسي الثمانية بأقل تشوه عند دخول ذرات الكربون في الموقع الرباعي و هذا يؤدي إلى أقل طاقة .
- و ذلك إن ذرات الكربون لكي تنغرس في الموقع الثماني يجب أن تزيح ذرتين فقط لتصنع مجالا و اسعا لموقعها ،اما في الرباعي لكي تحصل على مجال مع مجال واسع فعليها أن تزيح أربع ذرات و بالتالي طاقة أكبر .

و منه المواقع المفصلة هي المواقع الثمانية بدل الرباعية

3. تكوين وهجرة العيب النقطي

1.3 - تكوين العيب النقطي

يستند تفسير تشوه العيوب الى الديناميكا الحرارية

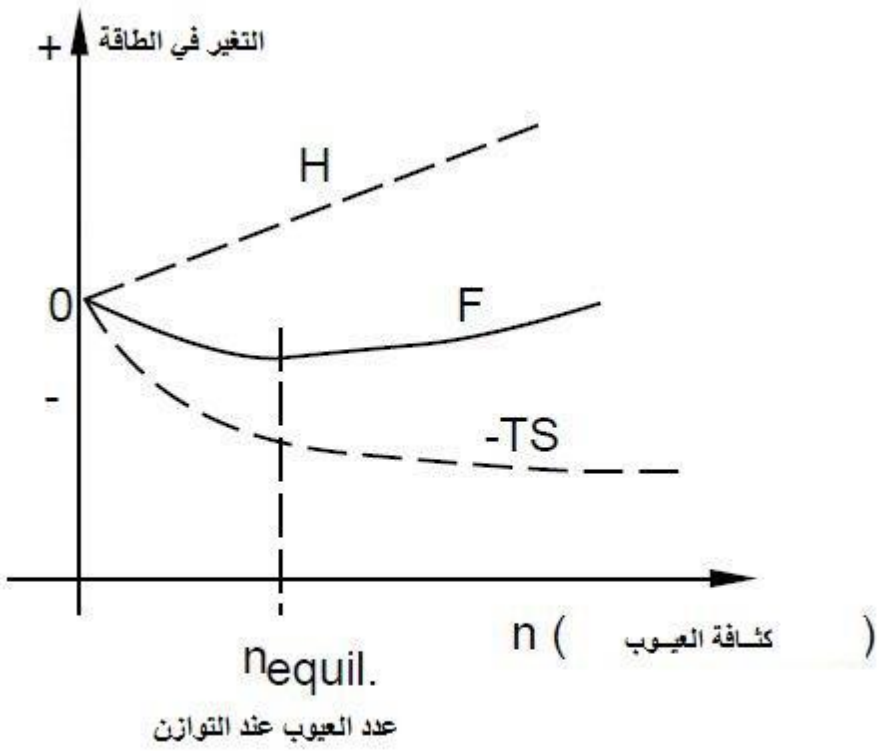
$$F = E - TS$$

T درجة الحرارة

E الطاقة الداخلية الكلية للنظام

S الانتروبي

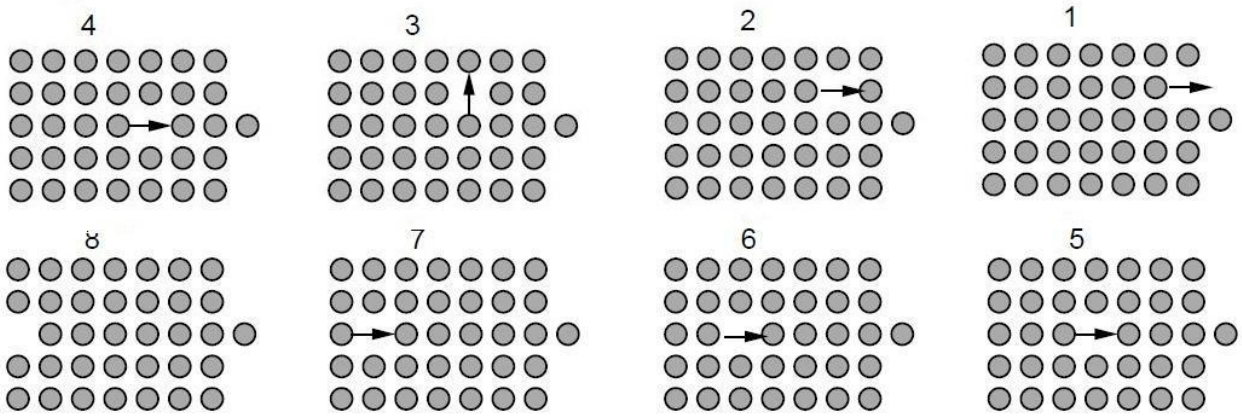
إذا حدث تفاعل عند درجة حرارةTسنجد أن التغيُّر فيF(ΔF) له علَّاقة بالتغيُّر فيH(ΔH) (المحتوى الحراري)وكذلك التغيّر فيTS(TΔS) . مثلما يحدث عند تكوين عيب في مادة صلبة مثاليَّة :قانون توزيع الطاقة في المواد الصلبة(ماكسويل -بولتزمان)يقترح أن عددا من الذرات الفردية تستطيع أن تحصل على طاقة حرارية كافية لتخرج من موقعها في تشكيل الشبكة المتزن إلى موقع بيني في الشبكة .هذه العملية لتشكيل العيوب النقطية تحتاج إلى طاقة وتؤدي إلى إجهاد في الشبكة والذي يمثل زيادة في المحتوى الحراري للنظام (ΔH موجبة وتزيد بشكل خطي مع زيادة عدد العيوب التي تتكوَّ ن .)الخروج من حالة المثاليَّة عن طريق تكوين تلك العيوب يؤدي إلى عشوائية (ΔS موجبة).ومقدار العشوائية(الضطراب)المو لَّدةΔS يكون كبير جدا في المراحل الأولية من التحوُّل من المثاليَّة إلى العشوائية ولكن مقدارالزيادة في العشوائية (مع تكون عدد معين من العيوب) يقل مع زيادة العشوائية.



شكل 1 الديناميكا الحرارية لتكون العيوب النقطية

2.3 - هجرة العيب النقطي

تركيز الشواغر في المواد النقية قليل جدا عند درحات الحرارة المنخفضة – حوالي شاغر واحد لكل10^8 موقع ذري – ويزداد بزيادة درجة الحرارة إلى حوالي شاغر واحد لكل 10^3 موقع ذري عند درجة حرارة الانصهار . الشواغر هامة لأنها تتحكم في معدل انتشار الذرات في الشبكة(أو الذرات الاستبداليَّة .)أي أن الذرات تتحرَّك في البلُّورة الصلبة بشكلٍ أساسي بسبب وجود الشواغر(.الآلية وراء تحركها تشبه إلى حد كبير حركة سيارة داخل موقف مزدحم للخروج .)وهذا موضح برسم تخطيطي في شكل3



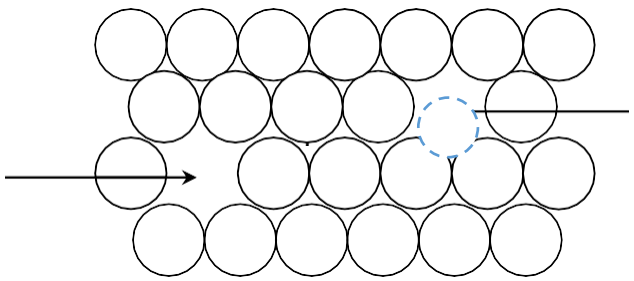
شكل 3 ديناميكا تحرك الفراغ داخل صلب معبأ بشكل وثيق

4.عيب شوتكي و فرنكل

ان الذرة المزاحة اما ان تتخذ موقعها في مكان ما في الشبكة البلورية بين الذرات كدرة إضافية ذاتية و يدعى هذا العيب (الفجوة+ ذرة منغرسة) بعيب فرنكل . او ان هذه الذرة تتنتقل الى سطح البلورة و يدعى هذا العيب (الفجوة) بعيب شوتكي .

1.4.عيوب شوتكي

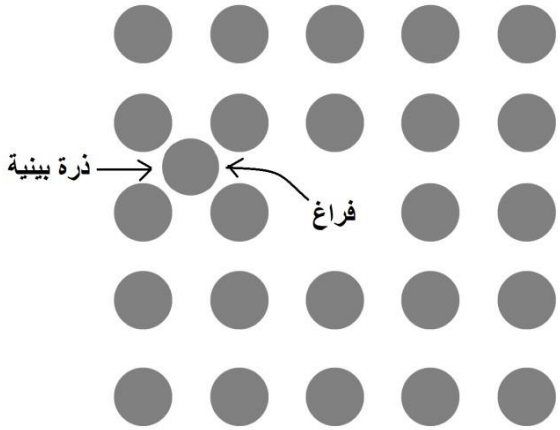
هو عيب نقطي يحدث عندما تهاجر ذرة ما موقعها في الشبكة البلورية وتستقر عند سطح البلورة ويحدث هذا بمراحل متعاقبة. كما هو مبين في الشكل (5) . و لتكوين فراغ شوتكي تحتاج الذرات الى طاقة كافية للتغلب على القوى التي تربطها بجيرانها و الانتقال على مراحل الى موقعها في الشبكة على السطح.



الشكل (5) عيب شوتكي

2.4-عيوب فرنكل :

يعرف عيب فرنكل على أنه إزاحة احدى الذرات من موقعها الأصلي الى موقع بيني تاركة وراءها حيزا من الفراغ .يحدث عيب فرنكل عادة في البلورات الفلزية و بلورات اشباه الموصلات .في حالة عيب فرنكل هناك عيبين يحدثان في البلورة و في وقت واحد هما تكوين فراغا و ذرة بينية عندما تزاح الذرة الاصلية من موقعها الأصلي الى موقع بيني داخل البنية البلورية و كما في الشكل (6)



الشكل (6) عيب فرنكل

5. تركيز العيوب النقطية و حساب طاقة التكوين

يستند تفسير تشوه العيوب الى الديناميكا الحرارية

$$F = E - TS$$

T درجة الحرارة

E الطاقة الداخلية الكلية للنظام

S الانتروبي

و شرط تحقيق الحد الأدنى للطاقة F الحرة يستوجب بالضرورة وجود قدر معين من الفوضى (العيوب داخل الشبكة)

1.5. تركيز عيوب شوتكي

ا- في الحالة المعدنية

نبدا بإيجاد اقل طاقة حرة بالنسبة لعدد المواقع الفارغة في الشبكة

لتكن E_μ الطاقة اللازمة لانتزاع ذرة من موقعها داخل الشبكة الى موقع اخر على السطح. فتكون الزيادة في الطاقة المصاحبة لتكوين n فراغ هي nE_μ

لقد تمكن شوتكي من الحصول على علاقة رياضية لحساب تركيز الفراغات في البلورات المعدنية عند درجات حرارة مختلفة و سميت بمعادلة شوتكي و تعطى بالشكل التالي :

$$C = \frac{n}{N} = e^{-\frac{E_\mu}{TK_B}}$$

C تركيز الفراغات في البلورات المعدنية

n عدد الفراغات في البلورة

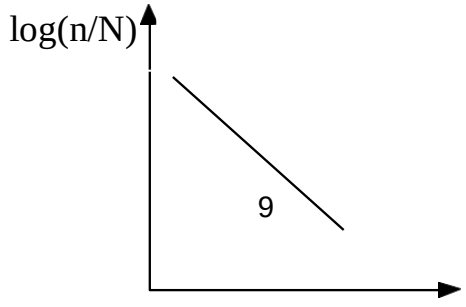
N.عدد ذرات البلورة

E_μ طاقة تكوين فراغ

k_B : ثابت بولتزمان

T : درجة الحرارة المطلقة

نلاحظ انه انطلاقا من المعادلة المتحصل عليها انه يمكننا حساب طاقة التكوين و ذلك برسم log(n/N) بدلالة (1/T) فنحصل على مستقيم ميله ($-\frac{E_\mu}{TK_B}$) كما هو موضح في الشكل(7) و منه يمكن حساب طاقة التكوين E_μ

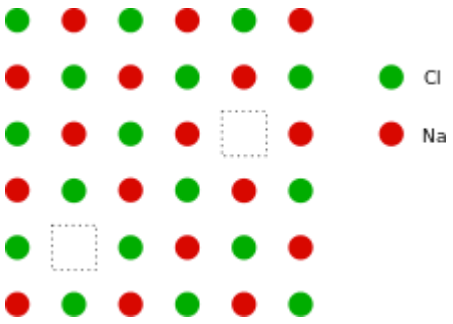


1/T

الشكل 7 اعتماد عدد الفراغات على درجة الحرارة.

ب- في الحالة الايونية

يحدث عيب شوتكي عادة في البلورات الأيونية مثل كلوريد الصوديوم .لقد افترض شوتكي إن البلورة الأيونية الحقيقية تتكون من N من الذرات و ان هناك n من ازواج الفجوات الناتجة عن إزالة n من الايونات الموجبة و السالبة . فمن أجل خلق فراغ ذو شحنة موجبة يجب على أيون موجب ان يترك موقعه إلى خارج البلورة (أي إلى سطح البلورة) و بما أن المنظومة البلورية تكون دائما في حالة توازن كهربائي ، و لكي تحافظ على توازن الشحنات الكهربائية و جب عليها العمل على طرد ايون سالب إلى خارج البلورة ليحل محله فراغا ذو شحنة سالبة . و عليه يكون عدد الفراغات ذو الشحنة الموجبة مساويا لعدد الفراغات ذو الشحنة السالبة .



الشكل 8 عيب شوتكي للبنية البلورية

لقد تمكن شوتكي من الحصول على علاقة رياضية لحساب تركيز الفراغات في البلورات الايونية عند درجات حرارة مختلفة و سميت بمعادلة شوتكي و تعطى بالشكل التالي :

$$C = \frac{n}{N} = e^{-\frac{Ep}{2TK_B}}$$

C تركيز الفراغات في البلورات الايونية

n عدد ازواج الفراغات في البلورة

N.عدد ازواج الأيونات في البلورة (الايونات الموجبة تساوي الايونات السالبة)

Ep طاقة تكوين من الفراغات و يعرف على أنه الطاقة اللازمة لتكوين زوج من الفراغ الموجب و السالب .

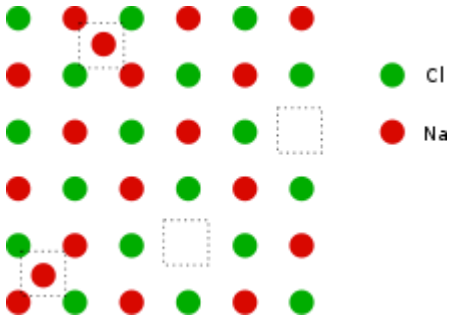
k_B : ثابت بولتزمان

T : درجة الحرارة المطلقة

2.5. تركيز عيوب فرنكل

و يكون صالحا (نفسه) سواه في الحالة المعدنية او الايونية

لقد استطاع العالم فرنكل الحصول على علاقة رياضية لحساب عدد الأزواج من (الفراغ – الذرة البينية) و سميت بمعادلة فرنكل و تعطى بالشكل التالي :



الشكل 9 عيب فرنكل للبنية البلورية

$$n = \sqrt{N\,N_i}\; e^{-\frac{E_i}{2TK_B}}$$

n:عدد ازواج (الفراغ- الذرة البينية) في البلورة

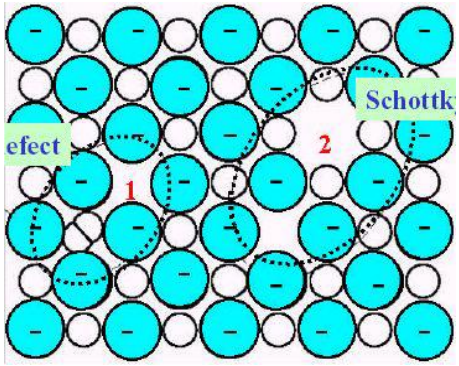
N.عدد الذرات في البلورة

Ni.عدد المواقع البينية في البلورة

Ep طاقة تكوين فرنكل و التي تعرف على أنها الطاقة اللازمة لازاحة ذرة من موقعها الأصلي الى موقع بيني

3.5 .الاختلافات الرئيسية بين عيب Schottky وFrenkel Defect

- يرتبط العامل الرئيسي للتمايز بين عيب شوتكي وفرنكل بحركة الأيونات داخل أو خارج الشبكة البلورية. عيب شوتكي هو نتيجة حركة ذرة خارج الشبكة البلورية. في حين أن عيب فرنكل هو نتيجة إزاحة الأيونات من الموقع الفعلي إلى مساحة فارغة داخل الشبكة البلورية.
- كما هو الحال في عيب شوتكي ، تتحرك الأيونات خارج البلورة وبالتالي تظهر الكثافة البلورية الكلية انخفاضًا بسبب هذا العيب. ومع ذلك ، في عيب فرنكل ، حيث تنتقل الأيونات إلى موقع جديد فقط ولكنها لا تخرج من البلورة ، وبالتالي تظل كثافتها البلورية كما هي.
- يكون عيب شوتكي بارزًا في تلك المواد الصلبة التي لا يكون فيها الاختلاف في حجم الكاتيون والأنيون كبيرًا. على العكس من ذلك ، يظهر عيب فرنكل من خلال المواد الصلبة التي تمتلك فرقًا كبيرًا في حجم الكاتيون والأنيون.
- تظهر المواد الصلبة المتبلورة مثل كلوريد الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم وكلوريد السيزيوم وما إلى ذلك عيب شوتكي. بينما تظهر المواد الصلبة البلو رية مثل كلوريد الفضة وبروميد الفضة وكبريتيد الزنك وما إلى ذلك عيبًا في فرنكل.



الشكل 10 مقارنة بين عيوب شوتكى وفرنكل.

استنتاج

تخلص المناقشة أعلاه إلى أن كلا من عيوب شوتكي وفرينكل مرتبطة بالصلب البلوري وتؤدي إلى حدوث شغور في الموقع الفعلي. لكن الاختلاف يكمن في عيب شوتكي ، حيث تترك الأيونات الشبكة البلورية تمامًا ولكن في عيب فرينكل تأخذ الأيونات موقعًا خلاليًا داخل الشبكة.

6. المراكز الملونة.

عندما يكون هناك عيب نقطي في البلورة، فإنه يمكن أن يؤثر على توزيع الطاقة في الشبكة البلورية، مما يؤدي إلى ظهور مراكز ملونة حول العيب. تختلف ألوان هذه المراكز عادةً اعتمادًا على نوع العيب وترتيب الذرات المحيطة به.

يُعتبر اللون الظاهر للمراكز الملونة واحدًا من العوامل المساعدة في تحديد نوع العيب النقطي وفهم الخصائص الميكانيكية والإلكترونية للمواد الصلبة. لذا، فإن دراسة المراكز الملونة في المواد الصلبة تلعب دورًا هامًا في البحث العلمي وتطوير التكنولوجيا، خاصة في مجالات الإلكترونيات والمواد الصلبة

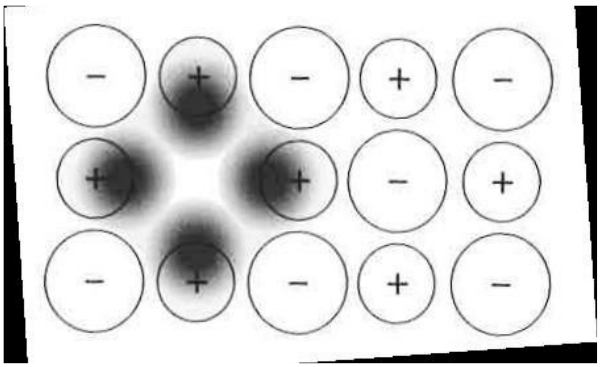
يعد تلوين الأحجار الكريمة مثالاً رمزيًا لتأثير العيوب على الخصائص الفيزيائية .تكتسب بلورة اكسيد الالمونيوم الشفافة Al_2O_3 قيمة لا تقدر بثمن إذا حلت بضع ذرات من الكروم محل ذرات الألومنيوم .عند تركيز الشوائب البديلة بنسبة منخفضة تصل إلى واحد بالمائة، يأخذ الحجر لونًا أحمر عميقًا ويسمى "ياقوت". يتم أيضًا الحصول على الياقوت، وهو حجر كريم ذو لون أزرق، من اكسيد الالمونيوم عن طريق استبدال الألومنيوم بالحديد والتيتانيوم.

يعطي الشكل 11 نظرة عامة على التنوع الهائل في الألوان التي يمكن الحصول عليها في بلورة فلوريتCaF_2 ، اعتمادًا على نوع العيب النقطي الذي يؤثر على البنية: الفجوات، والشوائب البديلة، وما إلى ذلك.

الشكل 11: بلورات CaF2 يرتبط التنوع الكبير في الألوان بوجود عيوب نقطية (الفجوات والشوائب البديلة) أو ارتباط العيوب النقطية (شوائب الأيونات الجزيئية) .بلورات نقية خالية من العيوب تكون شفافة. يرجع لون الفلوريت الأرجواني إلى وجود أماكن شاغرة في المواقع التي يشغلها عادة الفلور .أما الألوان الأخرى فيفسرها وجود شوائب مشحونة على شكل أيونات بسيطة أو جزيئية

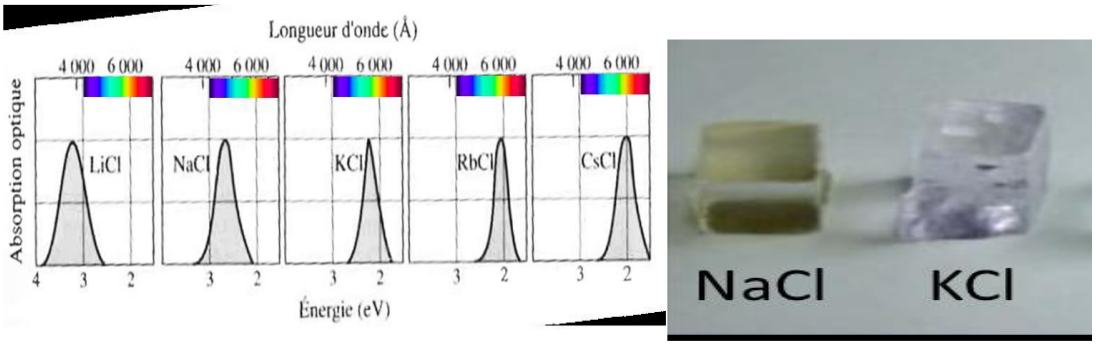
وترتبط الألوان المختلفة التي يتم الحصول عليها بوجود مراكز ملونة .هذه هي المناطق التي تخضع فيها الإلكترونات للإمكانات الكهروستاتيكية الناتجة عن العيوب النقطية المشحونة .وينتج عن هذا ظهور مستويات طاقة منفصلة$\{E1,E2,\ldots,En\}$. يمكن امتصاص فوتونات الطاقة $(Ei'-Ei)$ لتوليد انتقالات إلكترونية بين المستويين Ei و Ei'. يتوافق اللون المدرك مع الأطوال الموجية غير الممتصة.

تتوافق المراكز F الملونة مع الشواغر الأيونية السالبة .تم العثور على الإلكترون (الإلكترونات) التي كان من المفترض أن تكون موجودة على هذا الأيون بشكل زائد في البنية .وسوف تكون موجودة على مستوى الفجوة التي لديها شحنة موجبة جزئية (الشكل 12)



الشكل 12: مركز F عبارة عن فجوة أيونية سالبة مع وجود إلكترون زائد مرتبط بهذه الفجوة .يتركز توزيع هذا الإلكترون الزائد بشكل كبير عند الفجوة.

يمكن أن تحتوي بلورات الهاليد القلوية على مراكز ملونةF ، بعد التعرض للإشعاع المؤين على سبيل المثال . ويبين الشكل 13 طيف الامتصاص البصري في الكلوريدات المختلفة .تتوافق قمم الامتصاص مع طاقة الانتقال بين المستويين $E1$ و $E2$



الشكل 13: الامتصاص البصري كدالة للطول الموجي المقاس للكلوريدات المختلفة التي تحتوي على مراكز Fمن اليسار إلى اليمين، يزداد العدد الذري/نصف القطر الأيوني للكاتيونات. تتحول ذروة الامتصاص نحو الأطوال الموجية الطويلة عندما يزيد ثابت الشبكة .يتم تحديد لون البلورات من خلال مكونات الطيف المرئي المنبعثة: البرتقالي لـNaCl (الامتصاص باللون الأزرق)، والأرجواني لـ KCl (الامتصاص باللون الأخضر والأصفر).

.