

الفصل الخامس

العيوب البلورية

العيوب البلورية

يُطلق على أي انحراف في مواقع الذرات أو اختلال في ترتيب الذرات في بلورة عما هو عليه في الشبكة الدورية المثالية أو تركيبها المثالي عيب أو اختلال (defect or imperfection) في تلك البلورة. تتكون العيوب البلورية عادة، في أثناء عملية النمو البلوري حتى وإن كانت المواد المستعملة في انماء البلورات نقية جداً. إن وجود الشوائب في بلورة يولد عيوباً إضافية نتيجة إحلال ذرات غريبة كيميائياً عوضاً عن بعض ذرات المادة الأصلية. للعيوب البلورية تأثير كبير على الخواص الفيزيائية كالتوصيل الكهربائي والتوصيل الحراري والخواص البصرية والميكانيكية للمواد الصلبة.

إن وجود العيوب في البلورات يؤدي، في 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 الكهربائي 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 التآلق الضوئي (photo-luminescence) بهذه الشوائب.

تظهر العيوب البلورية على عدة أشكال والشوائب منها وجود الفراغات في البنية البلورية وهذه ناتجة عن غياب بعض من الذرات من مواقعها في الشبكة وكذلك وجود ذرات شائبة Impurities في البنية البلورية. تصنف العيوب البلورية إلى أربعة أنواع رئيسية وهي :

1. العيوب النقطية Point defect
2. العيوب الخطية lin defect
3. العيوب السطحية Surface defect
4. العيوب الحجمية domain defect

العيوب النقطية

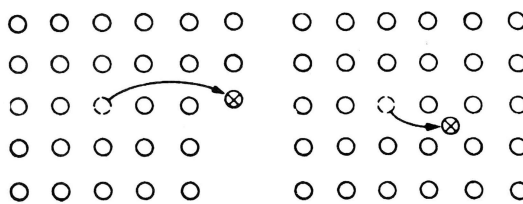
يعرف العيب النقطي بأنه انحراف أو اختلال في موقع ذرة أو مواقع عدد قليل من الذرات المتجاورة ويسمى هذا الخلل بالعيب النقطي والسبب في ذلك يعود لكونه يحدث في منطقة صغيرة جداً إذا ما قورنت بحجم البلورة، وتحدث نتيجة وجود فراغات أو ذرات إضافية داخل البنية البلورية.



يقصد بالثغرة Vacancies فراغ شبكي في النسق البلوري وتنشأ هذه الثغرة عادة عندما تفقد أو تزاوح ذرة (أو أيون) واحدة أو أكثر من الذرات الأصلية (Self-atoms) في بلورة عن موقعها الشبكي النظامي نحو موقع آخر مخلفه بذلك موقعاً شبيكياً شاغراً.

عيب شوتكي: في الواقع إن إزاحة ذرة عن موضعها الشبكي سيولد عيبين في الوقت نفسه: الأول نشوء ثغرة في البلورة والثاني انتقال ذرة إضافية أصلية في السطح مسببة اتساع البلورة. هذا يعني ظهور ثغرات في البلورة من دون وجود ذرات إضافية أصلية تقابل تلك الثغرات. يدعى مثل هذا العيب **بعيب شوتكي**.

عيب فرنكل: أما في حالة تحرك الذرة من موقعها الشبكي النظامي إلى مواضع بينية فإن العيب سيتضمن ثغرة وذرة إضافية أصلية. ويدعى هذا العيب **بعيب فرنكل**.



عيب شوتكي

عيب فرنكل

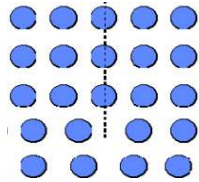
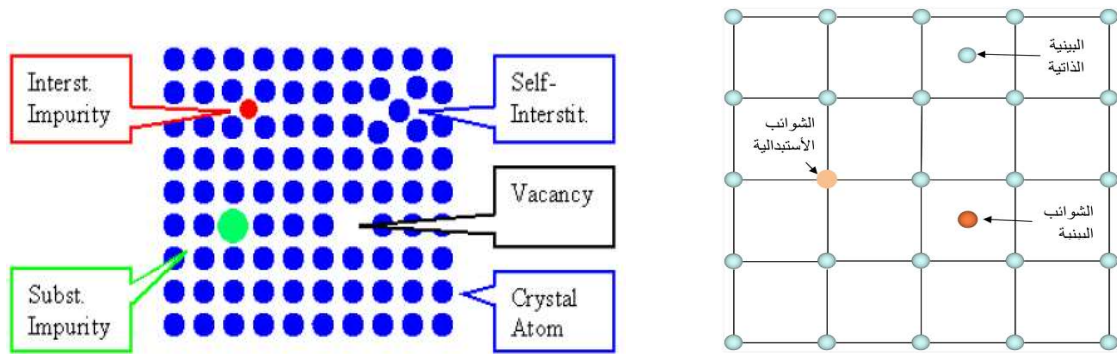
والذرات البينية تكون على نوعين:

1- فأما ان تكون من نفس النوع من ذرات الشبكة ويتم ذلك بازاحة الذرة الاصلية من موقعها الاصيلي الى موقع بيني وتسمى ذرة بينية ذاتية self-interstitial

2- ان تكون من نوع اخر يختلف عن الذرات الاصلية للبنية البلورية وتسمى شائبة impurity وهي اما ان تكون:

- عندما تحتل الذرة الشائبة مكانا بين الذرات الاصلية، ويسمى العيب النقطي في هذه الحالة بالشائبة البينية (interstitial impurity)، كما هو مبين بالشكل. 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 impurity) يحدث هذا النوع من العيوب عندما تكون حجم الذرة الشائبة كبير ويقارب حجم ذرات البلورة الاصلية، كما في حالة ذرة النيكل في بلورة الحديد. في هذه الحالة لا يضطرب الترتيب البلوري ولكن فقط نوع الذرات في الشبكة البلورية يكون مختلف.



العيوب الخطية (line defects)

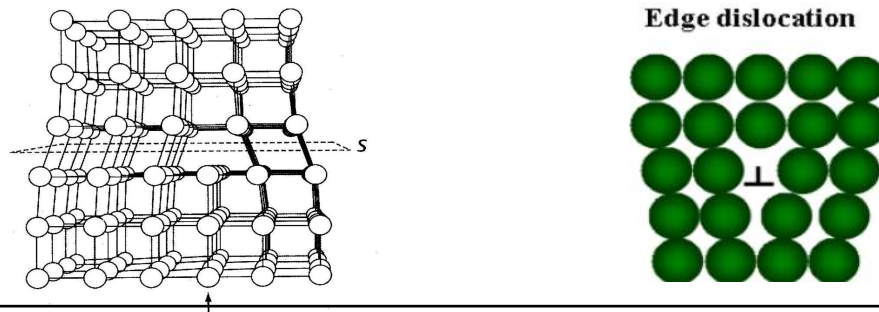
وهي تؤثر في صف بأكمله من صفوف ذرات الشبكة البلورية، لذا يسمى بالعيوب الخطي وتسمى أيضا هذه العيوب بالانخلاعات. والانخلاع هو عبارة عن خط منتظم من الذرات التي غابت عن مكانها (misplaced atoms) في الشبكة البلورية.

وعند التأثير بقوة خارجية على بلورة فإنها تتعرض لإجهاد يحدث تشوها من الممكن أن يكون هذا التشوه مرنا أو غير مرن. في حالة التشوه المرن تعود البلورة إلى شكلها الأصلي بعد إزالة القوة المؤثرة. ولكن عند تعريض البلورة لإجهاد أكبر فإنه يحدث للبلورة تشوها غير مرن (دائم) يسمى بالإنخلاع.

يمكن تقسيم الإنخلاعات إلى:

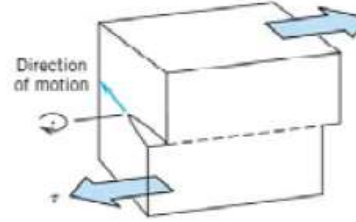
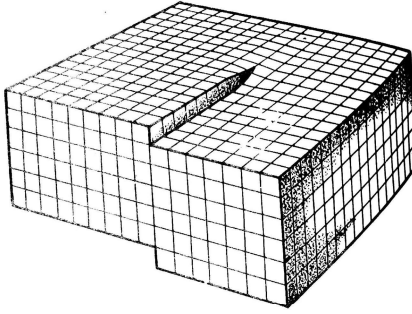
1. الانخلاع الحافي Edge dislocation

وهو نقص جزء من إحدى الطبقات الذرية ثم انزياح المستويات القريبة لمليء الفراغ ويتم بتسليط جهد القص على النصف الأعلى من البلورة ومن إحدى الجهات مع الحفاظ على الجانب الآخر متماسك ويتم خلالها الانزلاق لمسافة تساوي ثابت الشبكة وينشأ نتيجة لذلك خط إضافي من الذرات في النصف العلوي يقابله عدم وجود الخط في النصف السفلي من البلورة.



2. الانخلاع اللولبي Screw dislocation

ان ابسط تعريف للانخلاع اللولبي هو ازاحة جزء من الشبكة بالنسبة الى جزئها الاخر بوصف الانخلاع اللولبي على انه صف من ذرات المستوي البلوري حوله مساراً لولبياً.



العيوب السطحية PLANER DEFECTS

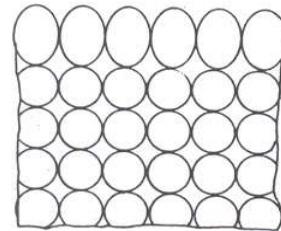
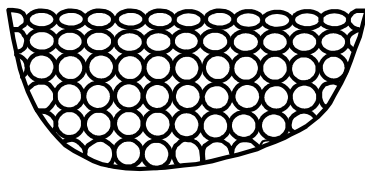
العيوب السطحية عيوب مستوية وتشترك فيها ذرات مستوى بلوري كامل او هي العيوب الواقعة بين سطحين (Interfacial). يمكن تصنيف العديد من أنواع الأسطح في المواد الصلبة إلى الفئات الآتية:

- 1- الأسطح بين المواد الصلبة والغازات وتسمى أسطح حرة.
- 2- الأسطح بين المناطق التي يوجد فيها تغير في التركيب الذري مع الحفاظ على دورية ترتيب الذرات وتعرف هذه الأسطح بحدود المناطق (domain boundaries).
- 3- الأسطح بين بلورتين أو حبيبتين لهما نفس الطور حيث يوجد فرق في اتجاه ترتيب الذرات عبر هذا السطح، وتسمى هذه الأسطح حدود الحبيبة (grain boundaries).
- 4- الأسطح بين الأطوار المختلفة للمادة وتسمى حدود الطور (phase boundaries)، حيث يوجد، بشكل عام، تغير في التركيب الكيميائي والترتيب الذري عبر السطح بين الأطوار.

السطوح الحرة:

تملك جميع المواد الصلبة أسطح حرة بسبب حجمها وشكلها المحدد. يختلف ترتيب الذرات على السطح الحر عن الذرات الموجودة في عمق البناء وذلك لاختلاف البيئة المحيطة بذرات السطح لعدم وجود ذرات مجاورة في أحد الجوانب. عادة، يكون للذرات القريبة من السطح نفس التركيب البلوري ولكن يوجد اختلاف صغير في متغيرات الشبكة عنها في حالة الذرات الموجودة في العمق، وهذا يمثل نوعاً من التشوه

- العيوب السطحية الخارجية تظهر عند السطح الخارجي (حدود السطح).



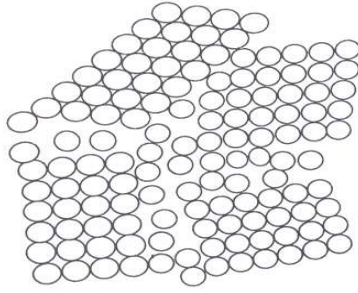
- **عيوب السطح الداخلي** هي عيوب التي وقعت داخل الكريستال. وهو ناتج عن عيوب مثل حدود الحبيبة. والحدود وأخطاء أثناء التراص.

أخطاء التراص
عيوب السطح التي تنشأ من تغيير في تراص الذرات في المستوى أو عبر الحدود ، عندما ينتج ترتيب ABABC مثلاً بدلاً من الترتيب ABCABC فإننا نقول أنه حدث خطأ في الرص.

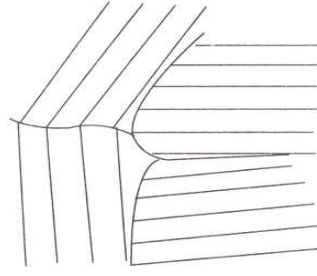
ABCABCABCABABCABC
AAAAAABAAAAA
ABABABABABCABABAB

حدود الحبيبة GRAIN BOUNDARIES

الحبيبة هي تجمع بلوري بحيث تكون جميع وحدات خلايا الحبيبة الواحدة منتظمة في نسق إتجاهي خاص بها ولها حدود خارجية (سطح) تفصلها عن الحبيبات المجاورة وهكذا فإن حدود الحبيبة تفصل بين مناطق ذات توجيه بلوري مختلف.



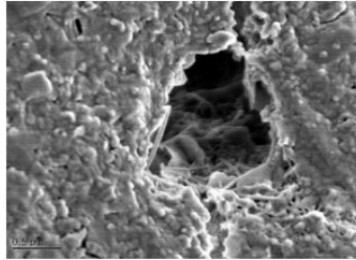
أخطاء التراص



حدود الحبيبة

العيوب الحجمية

- العيوب الحجمية مثل التشققات تنشأ في البلورات عندما يكون هناك اختلاف صغير بين الالكتروستاتيك للذرات محكمة الرص في المعادن.
- كما يعتبر وجود أماكن كبيرة شاغرة أو مساحة الفراغ، عندما تفقد مجموعة من الذرات باعتبارها النقص الحجم.



تعيين تركيز وطاقة التنشيط لتكوين الفراغ

لتعيين العلاقة بين طاقة تكوين الفراغ وعدد الفراغات عند درجة حرارة معينة يجب اعتبار أن البلورة في حالة اتزان حراري ديناميكي بمعنى أن عدد الفراغات التي تتكون في البلورة في وحدة الزمن يساوي عدد الفراغات التي تختفي من البلورة في نفس الزمن تماماً مثل ما يحدث لسائل في حالة اتزان ديناميكي مع بخاره. ويمكن كتابة عدد الفراغات على الصورة التالية:

$$n_d = Ne^{-\Delta H_d / KT}$$

حيث n_d هو عدد الفراغات أو العيوب (عند الاتزان عند T)، و N هو العدد الكلي للمواقع الذرية لكل مول، و ΔH_d هي الطاقة اللازمة لتكون العيب (الفراغ) و T هي درجة الحرارة المطلقة.

يكون عدد الفراغات المتكونة صغيراً عند درجات الحرارة المنخفضة حيث $\Delta H_d \gg KT$ ويزداد هذا العدد بسرعة مع زيادة درجة الحرارة.

توجد العديد من الطرق العملية لتعيين عدد الفراغات وكل هذه الطرق تعتمد على أن وجود الفراغات في عينة من المادة الصلبة المتبلورة يؤدي إلى تغير في إحدى الخصائص الفيزيائية للعينة وقياس التغير في الخاصية الفيزيائية يمكن الحصول على كثافة الفراغات في العينة. فعلى سبيل المثال، يسبب وجود الفراغات زيادة في حجم العينة ومن ثم يمكن قياس التغير في الحجم ومعرفة كثافة الفراغات في العينة. كذلك، يؤدي وجود الفراغات إلى تغير المقاومة النوعية الكهربائية.

مثال:

بينت الدراسات العملية أن النسبة بين كثافة الفراغات في المولبديوم Mo عند درجات الحرارة 500°C و 900°C هي 2×10^{-3} ، فما قيمة طاقة تكوين فراغ في هذا النظام.

الحل:

بما أن عدد الفراغات المتكونة في البلورة عند درجة الحرارة (T_k) هو n_d يعطى بالعلاقة

$$n_d = Ne^{-\Delta H_d / KT}$$

باستخدام العلاقة السابقة والتعويض عن درجات الحرارة (بالكلفن)، فإن نسبة الفراغات المتكونة عند 500°C إلى الفراغات المتكونة عند 900°C هي:

$$\begin{aligned} \left(\frac{n_d(500^\circ\text{C})}{n_d(900^\circ\text{C})} \right) &= 2 \times 10^{-3} = \frac{Ne^{-\Delta H_d / k(500+273)}}{Ne^{-\Delta H_d / k(900+273)}} \\ &= \frac{e^{-\Delta H_d / k(500+273)}}{e^{-\Delta H_d / k(900+273)}} = \frac{e^{-\Delta H_d / k(773)}}{e^{-\Delta H_d / k(1173)}} \\ \therefore \frac{e^{-\Delta H_d / k(773)}}{e^{-\Delta H_d / k(1173)}} &= 2 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

بأخذ لوغاريتم الطرفين في المعادلة السابقة نحصل على

$$\begin{aligned} \therefore \frac{-\Delta H_d}{773k} - \frac{-\Delta H_d}{1173k} &= \frac{-\Delta H_d}{773k} + \frac{\Delta H_d}{1173k} = \ln(2 \times 10^{-3}) \\ \frac{-400\Delta H_d}{1173 \times 773k} &= -6.214608 \end{aligned}$$

بالتعويض عن ثابت بولتزمان، $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/}^\circ\text{K}$ نحصل على

$$\Delta H_d = \frac{6.214608 \times 1173 \times 773 \times 1.38 \times 10^{-23}}{400}$$

$$= 19440.63 \times 10^{-23} = 1.944 \times 10^{-19} \text{ Joule}$$

$$\therefore \Delta H_d = 1.944 \times 10^{-19} \text{ (Joule)} \times 6.242 \times 10^{18} = 1.21 \text{ eV}$$

مثال:

في الحديد (Fe)، إذا كان مقدار الطاقة المصاحبة لتوليد فراغ هو 1.05 eV، عند أي درجة حرارة (T) بالدرجات المئوية سوف يتكون فراغ واحد لكل 10^5 ذرة.

الحل:

يعطى عدد الفراغات المتكونة في البلورة كدالة في درجة الحرارة المطلقة (T)

بالعلاقة،

$$n_d = Ne^{-\Delta H_d / kT},$$

حيث n_d هو عدد العيوب (عند الاتزان عند T)، و N هو العدد الكلي للمواقع الذرية لكل مول، و ΔH_d هي الطاقة اللازمة لتكون العيب (الفراغ) و T هي درجة الحرارة المطلقة.

وحيث أن عدد الفراغات هو $n_d = 1$ وعدد الذرات هو $N = 10^5$ وطاقة التكوين هي

$$\Delta H_d = \frac{1.05 \text{ eV}}{6.242 \times 10^{18}} = 1.6822 \times 10^{-19} \text{ Joule}$$

بالتعويض عن طاقة التنشيط وثابت

بولتزمان ($k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$) في المعادلة السابقة نحصل على،

$$1 \times 10^{-5} = e^{\frac{1.6822 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} T}} \quad \longleftrightarrow \quad 1 = 10^5 \times e^{\frac{1.6822 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} T}}$$

بأخذ لوغاريتم طرفي المعادلة نجد أن

$$\frac{-1.6822 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} T} = \ln(10^{-5}) = -11.52925$$

وتكون درجة الحرارة هي

$$\begin{aligned} \therefore T &= \frac{1.6822 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 11.52925} = 1058 \text{ K} \\ &= (1058 - 273)^\circ \text{C} = 785^\circ \text{C} \end{aligned}$$

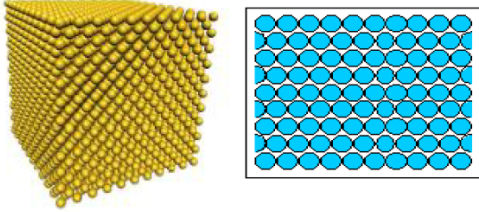
تمرين:

نظرياً، تم استنتاج أن طاقة التنشيط اللازمة لتكوين ذرة تخلليه واحدة من النحاس هي 4 eV

تقريباً. بفرض أن هذه القيمة صحيحة، عين تركيز هذه العيوب (فراغ/سم³) عند الاتزان عند 1350K.

الحالة المتبلورة (الحالة البلورية) Crystalline State

هي مصطلح يعبر عن ترتيب هندسي ودوري للذرات في الفضاء الثلاثي الابعاد على المدى الطويل (البلورة المثالية) وتتميز التشكيلات البلورية باستقرارها غالبا وامتلاكها لكثافة طاقة اصغرية وهذا التميز يحقق الخصائص التالية:



- ١- المحافظة على الاعتدال الكهربائي في المواد الصلبة البلورية.
- ٢- جميع الروابط بين الذرات محددة وخصوصا التساهمية.
- ٣- شدة التدافع الناجمة عن (ايون-ايون) اصغر ما يكون.
- ٤- تجتمع الذرات معا لتحتل حجما اصغرياً بشكل بنى بلورية تدعى الشبكات الفضائية (الفراغية).

س/ هل يمكن الحصول على بلورة تامة **perfect crystal** او حالة بلورية مثالية ؟

تحتفظ البلورة التامة بصفة الدورية الى اللانهاية وبالإبعاد الثلاثة. وعمليا لا يمكن الحصول على حالة بلورية مثالية لان سطح البلورة يشكل عيبا للبلورة، للأسباب التالية:

- ١- ان سطح البلورة يشكل عيبا من عيوب البلورة وذلك لان الدورية التي تمتلكها سوف تضطرب على السطح فالذرات القريبة من السطح تكون في محيط يختلف عن محيط الذرات الواقعة في عمق البلورة ونتيجة لذلك تسلك سلوكا مختلفا عن العمق.
- ٢- الحركة الاهتزازية للذرات حول موضع استقرارها قد تؤثر على التنظيم الدوري للبلورة بدرجة كبيرة او صغيرة اعتمادا على درجة الحرارة.

٣- بالرغم من التقنيات المتقدمة لأنماء البلورات لا تزال هناك بعض الشوائب والتشوهات في البلورات التامة والتي لا يمكن التخلص منها حتى في احسن عمليات الانماء البلوري وهي تؤثر على دورية الشبكة.