الفصل السادس
العيوب البلوري

العيوب البلورية

يُطلَق على أي انحراف في مواقع الذرات او اختلال في ترتيب الذرات في بلورة عما هو عليه في الشبيكة الدورية المثالية او تركيبها المثالي عيب او اختلال (defect or imperfection) في تلك البلورة. تتكون العيوب البلورية عادة، في اثناء عملية النمو البلوري حتى وان كانت المواد المستعملة في انماء البلورات نقية جدا.

ان وجود الشوائب في بلورة يولد عيوبا اضافية نتيجة احلال ذرات غريبة كيميائيا عوضا عن بعض ذرات المادة الاصلية . للعيوب البلورية تاثير كبير على الخواص الفيزيائية كالتوصيل الكهربائي والتوصيل الحراري والخواص البصرية والميكانيكية للمواد الصلبة.

أن وجود العيوب فى البلورات يؤدى، 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 التألق الضوئي (photo-luminescence) بهذه الشوائب.

تظهر العيوب البلورية على عدة اشكال والشائع منها وجود الفراغات في البنية البلورية وهذه ناتجة عن غياب بعض من الذرات من مواقعها في الشبيكة وكذلك وجود ذرات شائبة Impurties في البنية البلورية.

تصنف العيوب البلورية الى اربعة انواع رئيسية وهي :

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

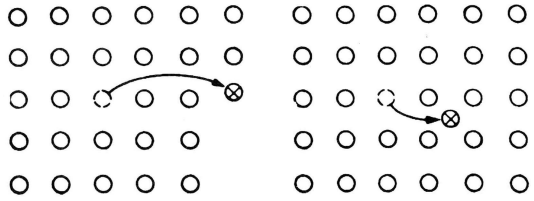
العيوب النقطية

يعرف العيب النقطي بانه انحراف او اختلال في موقع ذرة او مواقع عدد قليل من الذرات المتجاورة ويسمى هذا الخلل بالعيب النقطي والسبب في ذلك يعود لكونه يحدث في منطقة صغيرة جدا اذا ما قورنت بحجم البلورة، وتحدث نتيجة وجود فراغات او ذرات اضافية داخل البنية البلورية.

يقصد بالثغرة Vacancies فراغ شبيكي في النسق البلوري وتنشأ هذه الثغرة عادة عندما تفقد او تزاح ذرة (او ايون) واحدة او اكثر من الذرات الاصلية (Self –atoms) في بلورة عن موقعها الشبيكي النظامي نحو موقع اخر مخلفة بذلك موقعا شبيكيا شاغرا.

عيب شوتكي: في الواقع ان ازاحة ذرة عن موضعها الشبيكي سيولد عيبين في الوقت نفسه: الاول نشوء ثغره في البلورة والثاني انتقال ذرة اضافية اصلية في السطح مسببة اتساع البلورة . هذا يعني ظهور ثغرات في البلورة من دون وجود ذرات اضافية اصلية تقابل تلك الثغرات. يدعى مثل هذا العيب *بعيب شوتكي* .

عيب فرنكل: اما في حالة تحرك الذرة من موقعها الشبيكي النظامي الى مواضع بينية فان العيب سيتضمن ثغرة وذرة اضافية اصلية. ويدعى هذا العيب *بعيب فرنكل*.



عيب فرنكل **عيب شوتكي**

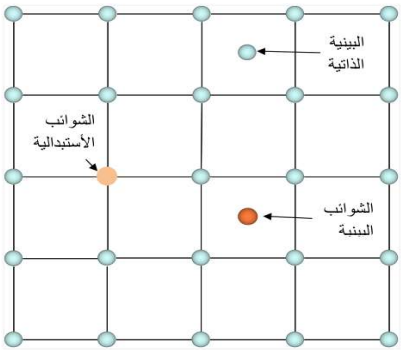
والذرات البينية تكون على نوعين:

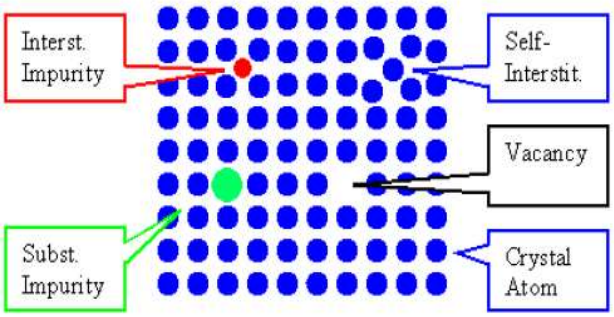
1- فأما ان تكون من نفس النوع من ذرات الشـبيكة ويتم ذلك بازاحة الذرة الاصـلية من موقعها الاصـلي الى موقع بيني وتسمى ذرة بينية ذاتية self-interstitial

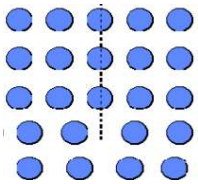
2- ان تكون من نوع اخر يختلف عن الذرات الاصلية للبنية البلورية وتسمى *شائبة* impurty وهي اما ان تكون:

- عندما تحتل الذرة الشـائبة مكانا بين الذرات الأصـلية، ويسـمى العيب النقطي في هذه الحالة *بالشـائبة البينية* (interstitial impurity)، كما هو مبين بالشـكل. غالبا ما تكون مثل هذه الشـوائب عبارة عن ذرات ذات حجم أصـغر من الذرات الأم ويمكنها من شـغل مكان بين المسـتويات 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 impurty) 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.







العيوب الخطية (line defects)

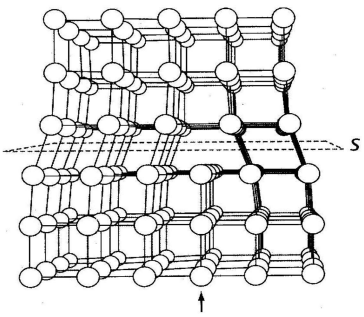
وهي تؤثر في صـف بأكمله من صـفوف ذرات الشـبيكة البلورية، لذا يسـمى بالعيب الخطي وتسـمى أيضـا هذه العيوب بالانخلاعات . والانخلاع هو عبارة عن خط منتظم من الذرات التي غابت عن مكانها (misplaced atoms) فى الشبيكة البلورية.

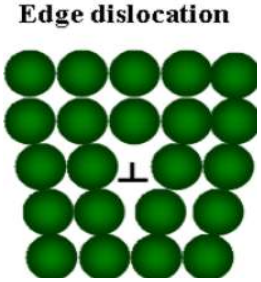
وعند التأثير بقوة خارجية على بلورة فإنها تتعرض لإجهاد يحدث تشـوها من الممكن أن يكون هذا التشـوه مرنا أو غير مرن. في حالة التشـوه المرن تعود البلورة إلى شـكلها الأصـلي بعد إزالة القوة المؤثرة. ولكن عند تعريض البلورة لإجهاد أكبر فإنه يحدث للبلورة تشوها غير مرن (دائم) يسمى بالإنخلاع.

يمكن تقسيم الإنخلاعات إلى:

1. <u>الانخلاع الحافي Edge dislocation</u>

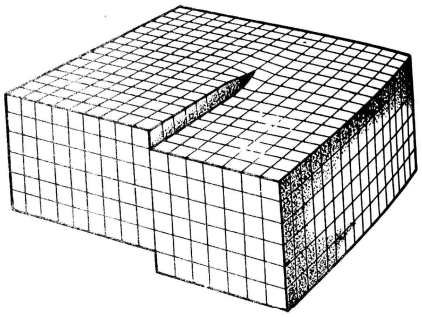
وهونقص جزء من احدى الطبقات الذرية ثم انزياح المستويات القريبة لملىء الفراغ ويتم بتسليط جهد القص على النصف الأعلى من البلورة ومن احدى الجهات مع الحفاظ على الجانب الاخر متماسك ويتم خلالها الانزلاق لمسافة تساوي ثابت الشـبيكة وينشـأ نتيجة لذلك خط إضـافي من الذرات في النصـف العلوي يقابله عدم وجود الخط في النصـف السـفلي من البلورة.

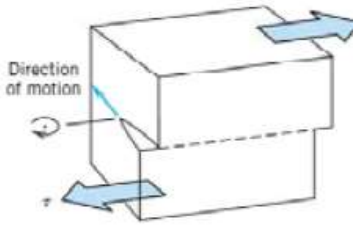




2. الانخلاع اللولبي Scraw dislocation

ان ابسط تعريف للانخلاع اللولبي هو ازاحة جزء من الشبيكة بالنسبة الى جزئها الاخر يوصف الانخلاع اللولبي على انه صف من ذرات المستوي البلوري حوله مسارا لولبيا.





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 الذرى مع الحفاظ على دورية ترتيب الذرات وتعرف هذه الأسطح بحدود المناطق (domain boundaries).

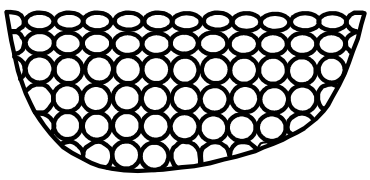
3- الأسطح بين بلورتين أو حبيبتين لهما نفس الطور حيث يوجد فرق في اتجاه ترتيب الذرات عبر هذا السطح، وتسمى هذه الأسطح حدود الحبيبة (grain boundaries).

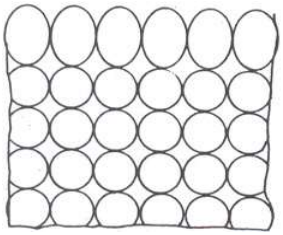
4- الأسطح بين الأطوار المختلفة للمادة وتسمى حدود الطور (phase boundaries)، حيث يوجد، بشكل عام، تغير في التركيب الكيميائي والترتيب الذرى عبر السطح بين الأطوار.

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 الشبيكة عنها في حالة الذرات الموجود في العمق، وهذا يمثل نوعا 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 اثناء التراص.

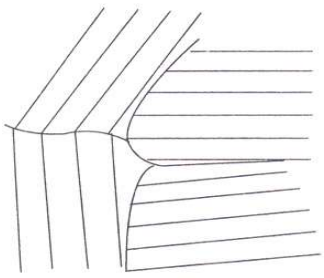
أخطاء التراص

عيوب السطح التي تنشأ من تغيير في تراص الذرات في المستوى أو عبر الحدود ، عندما ينتج ترتيب ABABC مثلا بدلا من الترتيب ABCABC فإننا نقول أنه حدث خطاء في الرص.

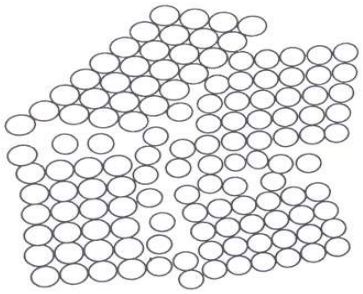
ABCABCABCABABCABC
AAAAAABAAAAAAA
ABABABABABCABABAB

حدود الحبيبة GRAIN BOUNDARIES

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



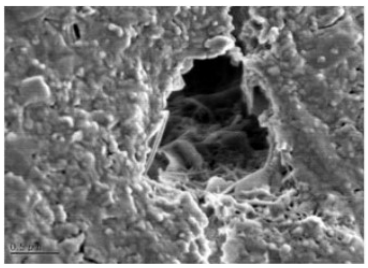
حدود الحبيبية



أخطاء التراص

العيوب الحجمية

- العيوب الحجمية مثل التشققات تنشأ في البلورات عندما يكون هناك اختلاف صغير بين الالكتروستاتيك للذرات محكمة الرص في المعادن.
- كما يعتبر وجود اماكن 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 يساوى عدد الفراغات التي تختفي من البلورة في نفس الزمن تماما مثل ما يحدث لسائل فى 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 الكلى للمواقع الذرية لكل مول، و ΔH_d هي الطاقة اللازمة لتكون العيب (الفراغ) و T هي درجة الحرارة المطلقة.

يكون عدد الفراغات المتكونة صغيرًا عند درجات الحرارة المنخفضة حيث $KT \ll \Delta H_d$ 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 يؤدى إلى تغير في إحدى الخصائص الفيزيائية للعينة وبقياس التغير في الخاصية الفيزيائية يمكن الحصول على كثافة الفراغات فى العينة. فعلى سبيل المثال، يسبب وجود الفراغات زيادة في حجم العينة ومن ثم يمكن قياس التغير في الحجم ومعرفة كثافة الفراغات في العينة. كذلك، يؤدى وجود الفراغات إلى تغير المقاومة النوعية الكهربية.

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 فى هذا النظام.

الحل:

بما أن عدد الفراغات المتكونة فى البلورة عند درجة الحرارة (Tk) هو n_d يعطى بالعلاقة

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

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

$$\left(\frac{n_d(500\ ^oC)}{n_d(900\ ^oC)}\right) = 2x10^{-3} = \frac{Ne^{-\Delta H_d/k(500+273)}}{Ne^{-\Delta H_d/k(900+273)}}$$

$$= \frac{e^{-\Delta H_d/k(500+273)}}{e^{-\Delta H_d/k(900+273)}} = \frac{e^{-\Delta H_d/k(773)}}{e^{-\Delta H_d/k(1173)}}$$

$$\therefore \frac{e^{-\Delta H_d/k(773)}}{e^{-\Delta H_d/k(1173)}} = 2\times10^{-3}$$

بأخذ لوغاريتم الطرفين فى المعادلة السابقة نحصل على

$$\therefore \frac{-\Delta H_d}{773k} - \frac{-\Delta H_d}{1173k} = \frac{-\Delta H_d}{773k} + \frac{\Delta H_d}{1173k} = \ln(2\times10^{-3})$$

$$\frac{-400\Delta H_d}{1173x773k} = -6.214608$$

بالتعويض عن ثابت بولتزمان، $k=1.38x10^{-23}$ J/ °K نحصل على

$$\Delta H_d = \frac{6.214608\times1173\times773\times1.38\times10^{-23}}{400}$$

$$= 19440.63\times10^{-23} = 1.944\times10^{-19}\ \text{Joule}$$

$$\therefore \Delta H_d = 1.944\times10^{-19}\,(\text{Joule})\times6.242\times10^{18} = 1.21\text{eV}$$

مثال:

فى 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 فى البلورة كدالة فى 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 الكلى 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 $\Delta H_d = \frac{1.05 \text{ eV}}{6.242 \times 10^{18}} = 1.6822 \times 10^{-19}$ Joule بالتعويض عن طاقة التنشيط وثابت بولتزمان $(k = 1.38 \times 10\text{-}23 \text{ J/K})$ فى المعادلة السابقة نحصل على،

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

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

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

تمرين:

نظرياً، تمّ استنتاج أن طاقة التنشيط اللازمة لتكوين ذرة تخلليه واحدة من النحاس هي 4 eV تقريبا. بفرض أن هذه القيمة صحيحة، عين تركيز هذه العيوب (فراغ/سم^3) عند الاتزان عند 1350K.