

الفصل الثاني: التأصر البلوري

1- الترابط البلوري: Crystal Binding

عندما تتجمع الذرات الحرة، سواء كانت من نوع واحد أو أكثر، فإنها ترتبط فيما بينها تحت تأثير قوى مختلفة في طبيعتها وفي قوتها، وهذا الارتباط هو الذي يكون المادة بحالاتها المختلفة. وفي حالة المواد الصلبة نجد أن هناك عددا من أنواع الارتباط الذي يسود أكثر من غيره ويؤدي إلى ظهور مجموعات من المواد ذات الخصائص المتشابهة. فعلى سبيل المثال ان المادة الصلبة تحتوي على الاواصر التساهمية Covalent bonds وكذلك اواصر ايونية Ionic bonds، و اواصر فان درفالز Van der waals bonds، اضافة الى الاواصر المعدنية Metallic bonds مما تؤدي الى قوة الترابط في المواد الصلبة. والبلورات المتكونة هي اما بلورات ايونية او جزيئية او معدنية وحسب نوع التأصر الموجود بين جزيئات البلورة.

2- طاقة الربط للبلورة: Binding energy of crystal

ان المادة الصلبة تركيب مستقر كيميائيا فمثلا بلورة كلوريد الصوديوم مستقرة اكثر من ذرات الصوديوم Na و الكلور Cl الحرة المكونة لهذه البلورة. كذلك بلورة السيليكون هي اكثر استقرارا من جميع ذرات السيليكون Si الحرة وهذا يعني ان ذرات Si تجذب بعضها البعض عندما تصبح قريبة من بعضها وهذا بسبب وجود قوة تجاذب بين الذرات والتي تعمل على تماسك الذرات مع بعضها البعض وهذه القوة هي المسؤولة عن تكوين البلورة اي ان طاقة البلورة هي اقل من

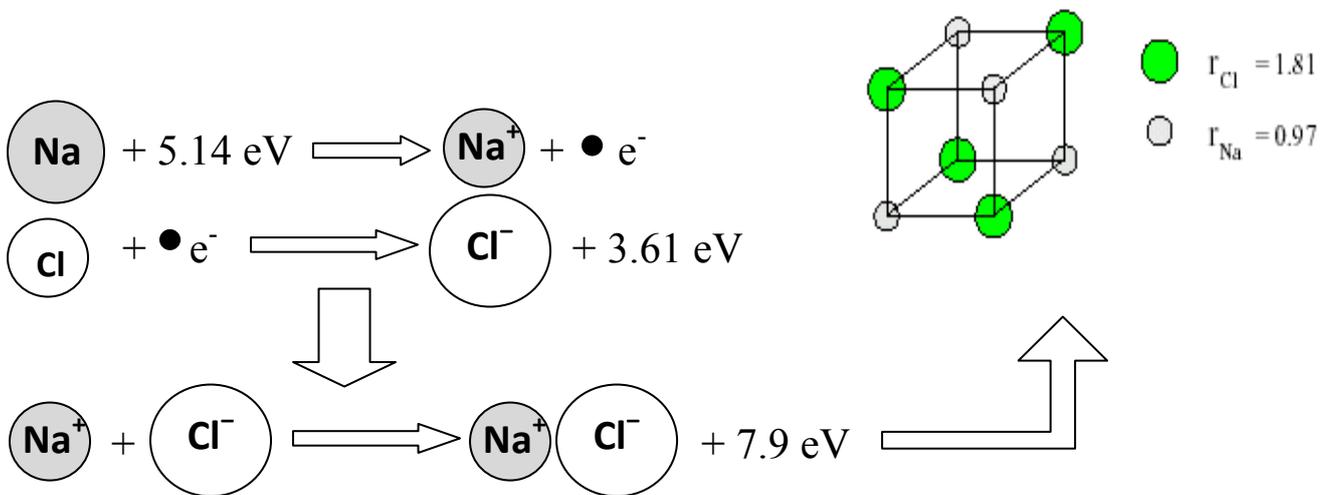
الطاقة الكامنة للذرات الحرة بمقدار يساوي مقدار الطاقة اللازمة لتفكيك البلورة الى مجموعة من الذرات الحرة. و لتكوين بلورة كلوريد الصوديوم لابد من اختزال الكترون واحد من ذرة الصوديوم الحرة نحتاج طاقة قدرها 5.14 eV وجعلها ايونا موجبا Na^+ ، وللحصول على ايون Cl^- من ذرة الكلور المتعادلة باضافة الكترون اليها وبذلك تتحرر طاقة قدرها 3.61 eV ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلات التالية:



وبذلك يكون مقدار الخسارة نتيجة نقل الكترون من ذرة الصوديوم الى ذرة الكلور

$$5.14 - 3.61 = 1.53 \text{ eV}$$

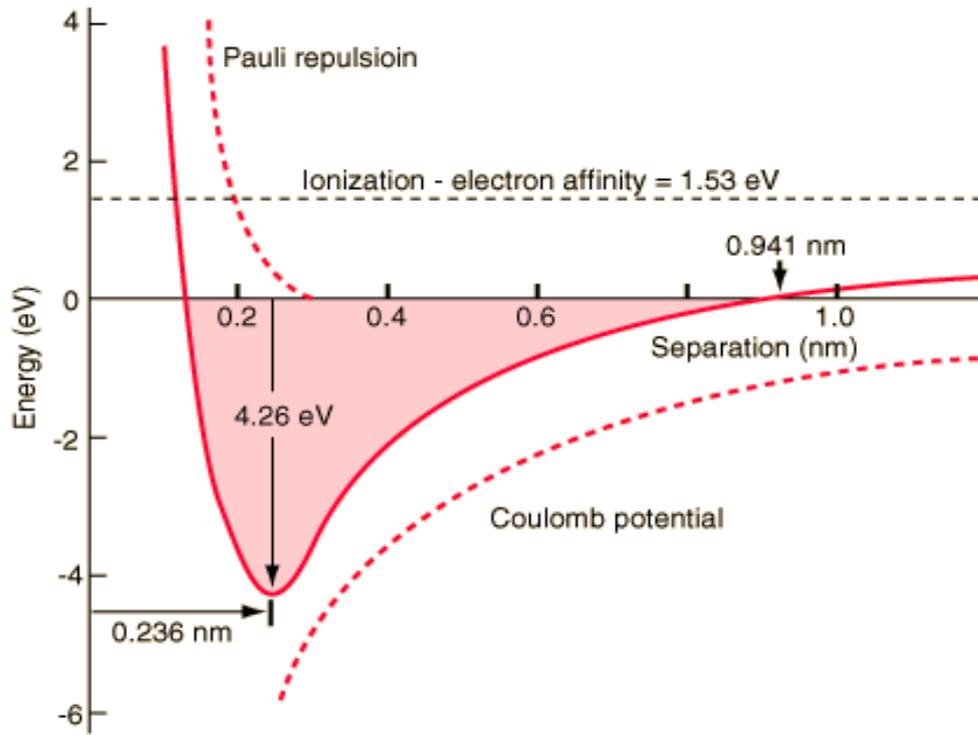
وحسب القوة الكهروستاتيكية التي تنشأ بين الايونين لتكوين البلورة كلوريد الصوديوم NaCl



اي ان مجموع تحرر الطاقة نتيجة تجاذب الايونين ضمن مدى حوالي 2.36 \AA متكون الطاقة المتحررة بحدود 7.9 eV وهذه الطاقة اكبر من الخسارة في الطاقة 1.53 eV من ترابط الايونين في البداية وكما في الشكل (2-1). وبما ان القوة هي الانحدار السالب للطاقة الكامنة مع المسافة يمكننا ايجاد القوة بين الذرات $F(r)$ من الجهد $U(r)$ من العلاقة التالية:

$$F(r) = -\frac{U(r)}{r} \quad (2-1)$$

ان الطاقة الكامنة التي تمثل التفاعل بين ذرتين تتغير بشكل كبير مع المسافة بين الذرات وكما في الشكل (2-1) يوضح الطاقة الدنيا لجزيئة كلوريد الصوديوم تكون عند r_0 حيث هي مسافة التوازن عندما تكون المسافة بين الذرتين اكبر من مسافة التوازن فان الطاقة الكامنة تزداد تدريجيا وتقترب من الصفر عندما تقترب المسافة من اللانهاية بينما عندما تكون المسافة اصغر من مسافة التوازن فان الطاقة الكامنة تزداد بشكل سريع جدا مقتربة من اللانهاية عندما المسافة تقترب من الصفر. ان القيمة الحقيقية لمسافة التوازن هي بضعة انكسترومات ولو زادت عن مدى $10-15 \text{ \AA}$ فيمكن اهمال القوة و بذلك نستطيع معاملة الذرات على انها حرة وغير مقيدة بالذرات الاخرى. مما تقدم نستنتج ان القوى بين الذرات هي قوة تجاذبية وهي المتغلبة عند المسافات الكبيرة. وقوة تنافرية وهي متغلبة عند المسافات القصيرة وتتبادل هاتان القوتان عند مسافة التوازن فمثلا لكلوريد الصوديوم فان مسافة التوازن هي 2.36 \AA .



الشكل (2-1) تغير الطاقة الكامنة كدالة للمسافة البينة في جزيئة كلوريد الصوديوم.

3- ايجاد طاقة الربط للبلورة:

ان قوة التجاذب اللكتروستاتيكي (قوة كولوم) هي المسؤولة عن ترابط الايونات المتعاكسة الشحنة في البلورة الايونية فإن الطاقة الشبكية الناتجة من هذا التجاذب ستكون عالية، و قوة التنافر بين الايونات المتشابهة الشحنة بينها وبين اللاكترونات الاغلفة الداخلية للذرات تكون قليلة مقارنة بقوة كولوم و وضحت هذه التأثيرات بشكل وصفي في الشكل (2-1). ان الطاقة الكامنة للتنافر تزداد بسرعة كبيرة مع تناقص المسافة r وعندما تكون اصغر من r_0 . ثابت ماديلونك A ياخذ بشكل اسي للتنافر اللالككتروستاتيكي بين الايونات المتشابهة $B \exp(-r/\rho)$ حيث يمثل B ثابتا يعتمد على نوع البلورة و يمثل ρ قياسا لتركيب البلورة فان طاقة البلورة بدلالة المسافة r تكتب بالصيغة التالية:

$$U(r) = \frac{AZ_1Z_2q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + Be^{-r/\rho} \quad (2-2)$$

لنفرض ان:

$$A' = -\frac{Z_1Z_2q^2}{4\pi\epsilon_0}$$

$$\alpha = -\frac{1}{\rho}$$

و للتبسيط يمكننا كتابة المعادلة (2-2) بالشكل التالي:

$$U(r) = \frac{A'}{r} + Be^{\alpha r} \quad (2-3)$$

ويلاحظ من الشكل (2-1) ان $U(r)$ تكون اصغر ما يمكن عندما تكون $r=r_0$ وباخذ المشتقة للمعادلة

(2-3) نحصل على

$$\left. \frac{dU(r)}{dr} \right|_{r=r_0} = 0 \quad (2-4)$$

$$-\frac{A'}{r_0^2} + \alpha Be^{\alpha r_0} = 0 \quad (2-5)$$

$$\therefore B = \frac{A'}{r_0^2 \alpha e^{\alpha r_0}} \quad (2-6)$$

وبتعويض المعادلة (2-6) في المعادلة (2-2) نحصل على طاقة البلورة الكامنة بوحدة $\frac{Jole}{mole}$ بعد

ضرب الطرف الايمن من المعادلة بثابت افوكادرو N_a :

$$U(r_0) = -\frac{N_a AZ_1Z_2q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right) \quad (2-7)$$

4- النموذج الالكتروستاتيكي للبلورات الايونية وايجاد ثابت ماديلونك:

نيلز بور هو اول من فسر طيف الامتصاص والانبعث الذري في عام 1913. والذي استند تفسيره على الفرضيات التالية والتي لا يمكن تفسيرها في الديناميكا الكهربائية الكلاسيكية:

1- هناك عدد منفصل من المدارات المستقرة (مستويات من الطاقة) للالكترون في الذرة. من

خلال وجوده في تلك المدارات لا يبعث الالكترون اشعاع كهرومغناطيسي، و لايمكن ان

يوجد الالكترون الا بواحد من هذه المدارات وبالتالي لديه طاقة E_n .

2- ان انتقال الالكترون من حالة طاقة E_n الى حالة طاقة $E_{n'}$ اخرى قد تسبب انبعث

او امتصاص $E_n > E_{n'}$ او امتصاص $E_n < E_{n'}$ للاشعاع الكهرومغناطيسي بطاقة $E_n - E_{n'}$ او

تردد $\nu = \left| \frac{E_n - E_{n'}}{h} \right|$. نفذ بور مع سمرفيد الفرضية الاولى على المدارات المستقرة هذا

يعني هناك قيم للزخم الزاوي L وبالتالي فان نصف قطر المدار الالكتروني محدد وبتعبير

رياضي فان الزخم الزاوي:

$$L = mvr_o = n \frac{h}{2\pi}, n = 1, 2, \dots \quad (2-8)$$

حيث m هي كتلة الالكترون، ν هي السرعة الخطية للالكترون. وعلى فرض ان مدارات الالكترون

مستقرة فان القوة الكولومية بين النواة والالكترون المدارية تساوي القوة المركزية على الالكترون

في حركتها وكما في الشكل (2-2).

$$F_{Coulomb} = F_{centripetal} \quad (2-9)$$

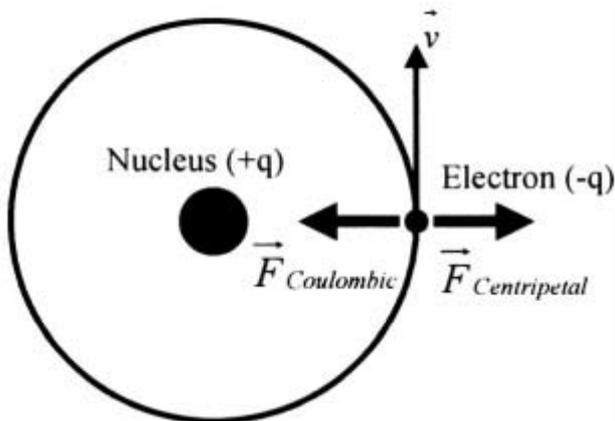
$$\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_n^2} = \frac{mv^2}{r_n} \quad (2-10)$$

حيث $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} F.m^{-1}$ تمثل سماحية الفراغ، $q = 1.6 \times 10^{-19} C$ شحنة الإلكترون، وبجمع المعادلتين اعلاه نحصل على نصف قطر مدار الإلكترون

$$r_n = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m q^2} \quad (2-11)$$

الطاقة الكلية للإلكترون في مختلف المدارات هو مجموع الطاقة الحركية والطاقة الكامنة (كولوم) للإلكترون في المدار بشكل خاص:

$$E_n = \frac{1}{2} \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_n} = - \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} \quad (2-12)$$



الشكل (2-2) توازن قوة كولوم مع القوة المركزية

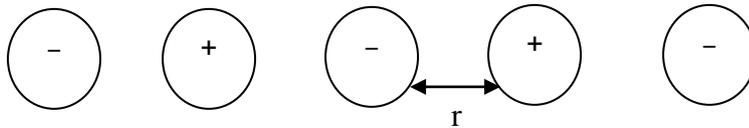
لفهم النموذج الإلكتروني ستاتيكي نأخذ أيونين متعاكسين الشحنة $-Z_1q$ و $+Z_2q$ ونعاملهما على أساس نقطتين مشحونتين تفصلهما مسافة r فان الطاقة الكامنة لهذا النظام هي:

$$U = - \frac{Z_1 Z_2 q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2-13)$$

الإشارة السالبة تعني ان الطاقة الكامنة ناتجة عن تجاذب. و لحساب الطاقة الكامنة الكلية للبلورة كلوريد الصوديوم لذا يجب ان نأخذ بنظر الاعتبار التفاعل بين جميع الايونات المكونة للبلورة وعليه فان المعادلة (2-13) تكتب بصيغة أكثر شمولية:

$$U = - \frac{AZ_1Z_2q^2}{4\pi\epsilon_0r} \quad (2-14)$$

حيث A يمثل ثابت لنوع التركيب ويعرف بثابت ماديلونك Madelung constant، و لايجاد ثابت ماديلونك نفرض وجود سلسلة طويلة في بعد واحد من الشحنات الموجبة والسالبة و بالتعاقب وبمسافات منتظمة و لكل شحنة مقدارها q وتفصل بينهما مسافة r وكما موضحة بالشكل (2-3) وان احد الشحنات السالبة عتبرت نقطة المرجع.



الشكل (2-3) سلسلة من الشحنات النقطية المنفصلة بانتظام ذات الاشارة المتعاقبة.

ان طاقة التجاذب بين نقطة المرجع واقرب جاراتها الاولى تساوي $-\frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0r}$ اما طاقة التنافر بين

المرجع وجاراتها الاقرب الثانية فتساوي $+\frac{2q^2}{8\pi\epsilon_0r}$ ولكم طاقة التجاذب بينها وبين جاراتها الثانية

هي $-\frac{2q^2}{12\pi\epsilon_0r}$ وجمع هذه الطاقات نحصل على سلسلة من الحدود:

$$-\frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0r} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots\right) \quad (2-15)$$

بمقارنة السلسلة اعلاه مع السلسلة الرياضية التالية:

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots \quad (\text{when } x=1) \quad (2-16)$$

نجد ان الاعداد بين الاقواس في المعادلة (2-15) تساوي $\ln 2$ لذا يمكن كتابة المعادلة (2-16)

بالتالي $2\ln 2 \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ ، حيث العدد $2\ln 2$ يمثل ثابت ماديلونك لسلسلة من الايونات في بعد واحد. و

لايجاد ثابت ماديلونك في ثلاثة ابعاد وناخذ مرة ثانية بلورة كلوريد الصوديوم ونجعل ايون الكلور

Cl^- نقطة مرجعية في وحدة الخلية نجد ان طاقة التجاذب بين هذه النقطة واقرب جاراتها الاولى

(السته) تساوي $-\frac{6q^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ ، حيث r تمثل المسافة ونجد طاقة التنافر بين نقطة المرجع و اقرب

جاراتها الثانية (اثنى عشر ايون كلور) على حافة وحدة الخلية تساوي $+\frac{12q^2}{4\pi\epsilon_0 r\sqrt{2}}$ اما قوة التنافر

عن جاراتها القريبة الثالثة على حافة وحدة الخلية فتساوي $-\frac{8q^2}{4\pi\epsilon_0 r\sqrt{3}}$ وهكذا بكتابة هذه الحدود

على شكل سلسلة نحصل على

$$U = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right) \quad (2-17)$$

لذا فان ثابت ماديلونك يصبح

$$A = (6 - 8.485 + 4.619 - \dots)$$

ان لهذه سلسلة سرعة تجمع بطيئة جدا. ولقد وجد العالم ايفجن H. M. Evjon انه من الممكن زيادة

سرعة تجمع السلسلة باستخدام مجموعات متعادلة من الايونات. ان الطاقة الكامنة للمجموعة

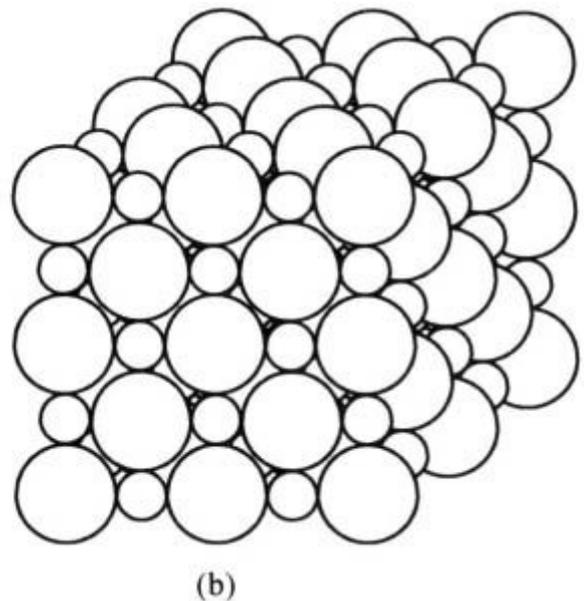
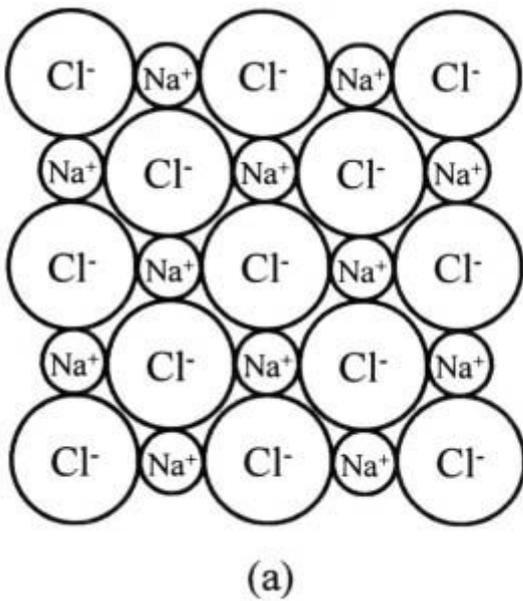
المتعادلة تتناقص بسرعة اكبر مما عليه لمجموعة ذرات الشحنة الظاهرة حيث ان الطاقة الكامنة

بين ايون وايون اخر تتناسب مع $1/r$ بينما بين ايون و مزدوج قطبي تتناسب مع $1/r^2$ وبين مزدوج

قطبي ومزدوج قطبي تتناسب مع $1/r^3$. لناخذ لان وحدة خلية من نوع NaCl وكما موضحة بالشكل

(2-4) على شكل مجموعة متعادلة من البلورة تتكون برص وحدات خلايا المكعب وجها لوجه نجد بذلك ان الايون الموجود في زاوية وحدة الخلية مشترك مع 8 وحدات خلايا متجاورة فان نسبة المشاركة هي $1/8$ شحنة لوحدة الخلية وبصورة مشابهة يساهم الايون في حافة الخلية بنسبة $1/4$ و الايون في الوجه بنسبة $1/2$. واذا جمعنا كل نسب المساهمة نحصل على مجموعة متعادلة من 4Cl^- ، 4Na^+ و عليه فان المساهمات الكلية للايونات لثابت ماديليونك تساوي

$$A = \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} = 1.46$$



الشكل (2-4) مقطع عرضي لشبيكة NaCl يبين أصفاف الايونات Cl^- و Na^+ بشكل متبادل للشحنات.

اي ان ثابت ماديليونك يساوي 1.46. واذا اخذنا مكعبا ضعف الحجم واتبعنا نفس الطريقة السابقة لاجاد ثابت ماديليونك فان القيمة تساوي 1.75 وهذه القيمة قريبة من القيمة الحقيقية من $A=1.74756$ لبلورة كلوريد الصوديوم.

لحساب ثابت ماديليونك بطريقة اخرى: نفرض وجود ايونا شحنته q في الفراغ او دخل في تركيب بلورة لمادة ما واحيط بغلاف كروي موصل وذلك لانه في كلا الوضعين يتعادل مجاله الكهربائي مع المجالات المحيطة به. ان الجهد الالكتروستاتيكي الذي يعود الى الشحنة q وعلى المسافة r يساوي $\frac{q}{4\pi\epsilon_0 r}$ اما الشغل اللازم لتقليل الشحنة بمقدار dq يساوي $\frac{q dq}{4\pi\epsilon_0 r}$ ولمعادلة الشحنة الكلية فان

الشغل اللازم لكل ايون W يساوي

$$W = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_0^q \frac{q}{r} dq \quad (2-18)$$

$$W = \frac{0.5q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2-19)$$

ان حجم غلاف كروي ذو نصف قطر r : $(V=4/3\pi r^3)$

ويمكن كتابة المعادلة (2-19) بدلالة الحجم V

$$W = \frac{0.8060q^2}{4\pi\epsilon_0 V^{1/3}} \quad (2-20)$$

لنطبق هذه النتيجة على التركيب البلوري لكلوريد السيزيوم وكما هو موضح في الشكل (1-12) و

لوحة خلية واحدة حيث ان حجم وحدة الخلية يساوي a^3 اذ ان a تمثل ثابت الشبكة ولكن $a = \frac{2r_0}{\sqrt{3}}$

حيث r_0 مسافة الاتزان بين الايونات لذا

$$V = \frac{8r_0^3}{3\sqrt{3}} \quad (2-21)$$

فان حجم الايون هو نصف هذه القيمة وعليه

$$V^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{4\sqrt{3}r_0}{\sqrt{3}} \quad (2-22)$$

وبذلك فان

$$W = \frac{0.8795q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \quad (2-23)$$

وعليه فان الشغل اللازم لكل زوج ايون من كلوريد السيزيوم تساوي $2W$ وبالتعويض عن قيمة q ، في المعادلة (2-23) نحصل على ثابت ماديليونك CsCl يساوي 1.759 وهذه القيمة قريبة من القيمة التجريبية 1.7627.

5- التأصر الأيوني: Ionic bonds

ومن أمثلتها كلوريد السيزيوم وكلوريد الصوديوم، وفيها يحدث الترابط بين الذرات المختلفة التي يفقد بعضها، كالصوديوم، شحنات سالبة (إلكترونات) وتصبح أيونات موجبة الشحنة، وتكتسب الذرات الأخرى شحنات سالبة كالكلور وتصبح أيونات سالبة، وتنتج قوى كولومية Coulomb Forces من تجاذب الشحنات الكهربائية المختلفة فتعمل على اقتراب الأيونات من بعضها البعض إلى مسافات معينة، ذلك أن قوى تنافر من النوع الكولومي تنشأ أيضا نتيجة لتداخل السحب الإلكترونية (أو القشرات الأيونية)، وتحدد قوتا التجاذب والتنافر بين أيونين ببعد كل أيون عن الآخر والشكل النهائي الذي تترتب عليه الأيونات في البلورة. ولكون التجاذب يتم بين أيونات تربط بينها قوة إلكتروستاتيكية كبيرة، فإن الطاقة الشبكية الناتجة من هذا التجاذب ستكون عالية وهي التي تسمى بحرارة التبلور، وعكسها هي الطاقة اللازمة لتفكيك البلورة إلى أيوناتها وتسمى بطاقة الشبكية البلورية. ويتحدد نوع الشبكية في هذا النوع من البلورات بواسطة الأحجام النسبية

للأيونات وشحناتها. فعندما تتكون البلورة، ترتب الأيونات نفسها بحيث تزيد من التجاذب الى الحد الأعلى وتقلص من التنافر الى الحد الأدنى. وبالتالي فإن البلورات الأيونية تتصف بما يلي:

(١) طاقة الشبكة البلورية لها مرتفعة.

(٢) درجات انصهارها وجليانها مرتفعة.

(٣) صلبة وقوية إلا أنها سهلة الكسر (هشة جداً) فعند تعرضها لضربة فإنها تميل الى التحطم (علل) لأنه عندما تنزلق الأيونات عن بعضها البعض فإنها تمر من حالة تجاذب متبادل الى حالة تنافر متبادل.

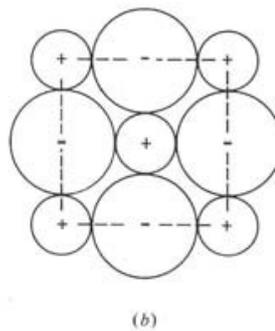
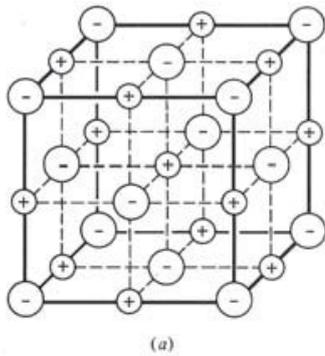
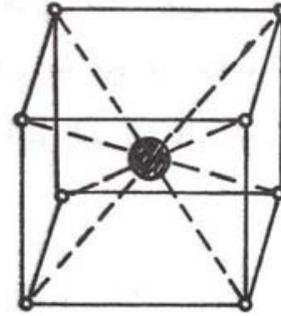
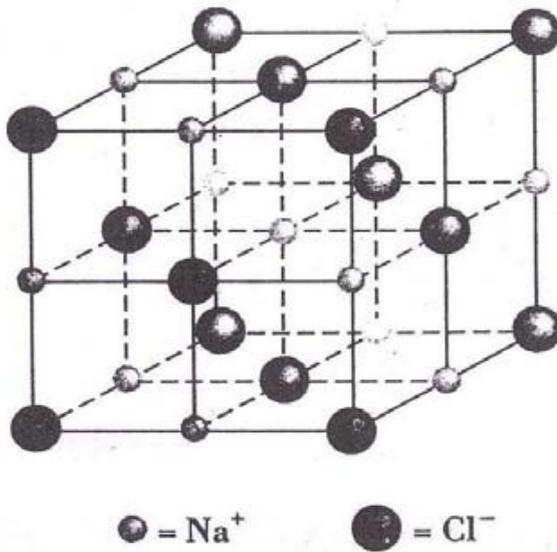
(٤) لها مرونة صغيرة جداً.

(٥) لا تنتني ولا تتشكل.

(٦) المركبات الأيونية في حالتها الصلبة رديئة التوصيل الكهربائي (ضعيفة) (علل) لأن الأيونات مثبتة في مكانها بصلاية. وتصبح جيدة التوصيل حينما تصهر (علل) لأن الأيونات تصبح حرة الحركة وتصبح المواد الأيونية موصلة جيدة، كذلك الحال عندما تذاب في الماء، حيث تتفكك سريعاً وتتباعد كاتيوناتها من أنيوناتها وتصبح حرة في المحلول. يدل على أن الأيونات التي تقوم بالتوصيل الكهربائي، توجد فعلاً NaCl والتوصيل الكهربائي لمصهور لا يوجدان بشكل (NaCl, CsCl) على هيئة أيونات مشحونة في الشبكة البلورية ويتضح بذلك أن جزئي بسيط بل على هيئة أيونات ذات قوى تجاذب فيما بينها عالية الطاقة يطلق عليها طاقة الشبكة: البلورية الأيونية يتطلب التغلب عليها طاقة عالية لذا فإن درجة انصهارها كما يلي: NaCl (800 °C) و CsCl (760 °C) كذلك فإن درجات جليانها مرتفعة.

(٧) سريعة الذوبان في الماء وصعبة الذوبان في المذيبات العضوية.

وفي بلورة NaCl الأيونات الموجبة Na^+ والسالبة Cl^- ، ونظراً لأن الشحنة تحيط بالأيون من كل جانب، فإن الشحنات المتضادة تتراكم من جميع الجهات بحيث لا يمكن تمييز جهة تجاذب محددة على جهة أخرى. كما أن حجم الأيون هو الذي يحدد عدد ما يتسع له محيطه الخارجي من أيونات مضادة الشحنة. فبينما يحيط بأيونات الصوديوم ست أيونات من أيونات Cl^- فإن أيون Cs^+ يحاط بثمانية أيونات Cl^- وكما مبين بالشكل (2-5).

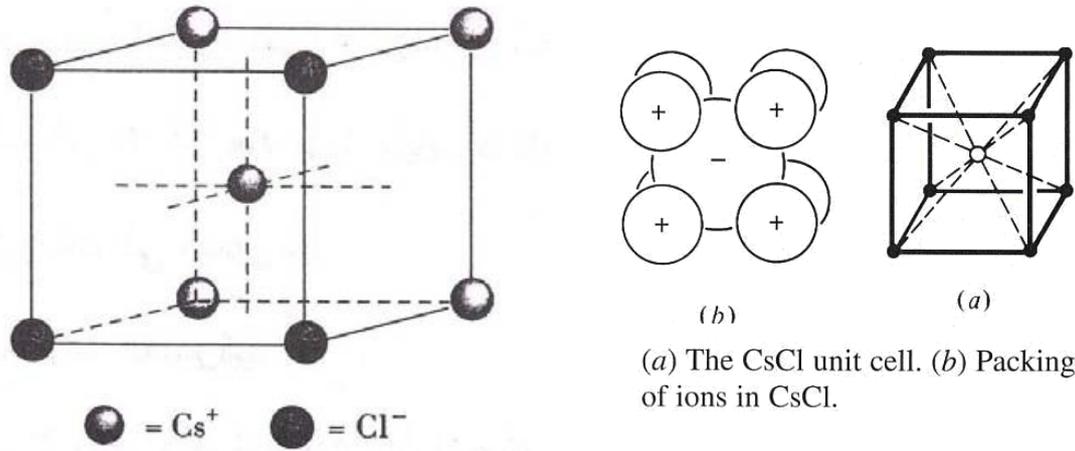


931

Section 24.8
Examples of Crystal Structures

Figure 24.16

(a) The NaCl unit cell is outlined by the heavy lines. (b) Packing of ions in NaCl.



الشكل (2-5) يبين وحدتي الخلية لكلوريد الصوديوم والسيزيوم.

6- التأصر التساهمي: Covalent bonds

ومن أمثلتها الألماس C ، و السليكون Si، و الجرمانيوم Ge، وفيها تشترك الإلكترونات في الذرات المتجاورة وتملاء الأغلفة الخارجية لها العدد اللازم من الإلكترونات، ويتحقق بذلك تركيب إلكتروني مستقر. وتفضل ذرات السليكون ($Si^{14}=1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$) في بلورة السليكون أن تتحد مع بعضها بواسطة أربع إلكترونات تساهمية (valence electron) في مدارها الخارجي ($3s^2 3p^2$) تميل كل منها على الأخرى بالزاوية الهرمية الثلاثية ومقداره 109.5° بمعنى أن ذرة السليكون تتوسط هرما ثلاثيا وكما في الشكل (2-6)، وتقع الذرات الأربع المتصلة بها كأقرب جيران عند رؤوس الهرم ويسمى بالتأصر الهجيني من نوع (sp^3)، وتصبح بذلك جميع ذرات السليكون وكأن بغلافها الخارجي ثماني إلكترونات وهذا وضع مستقر تنشأ عنه قوى ترابط عالية في القوة، وإن كان الرص في تركيب الألماس متباعدا من الناحية الهندسية لأن الرابطة الهرمية لا

تسمح إلا بأربع ذرات كأقرب جيران، في حين أن التركيب متلاصق الرص به اثنتا عشرة ذرة كأقرب جيران.

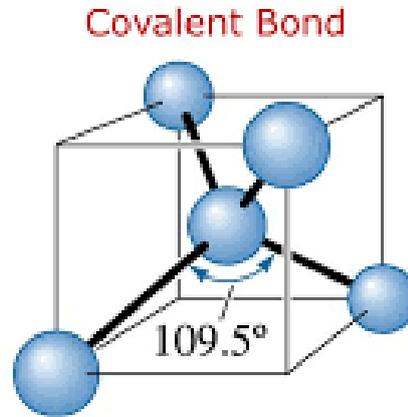


Figure 2.8 Covalent bonds are directional. In silicon, a tetrahedral structure is formed, with angles of 109.5° required between each covalent bond.

Dr. Amir Shalabi Feyed

19

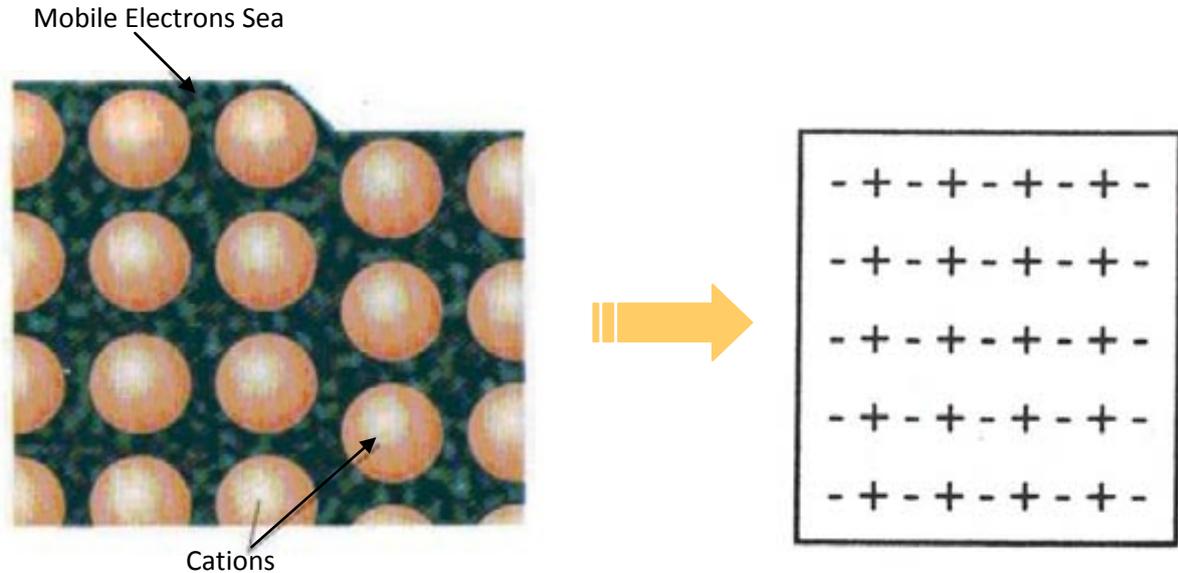


الشكل (2-6) يبين الاصرة الرباعية الهرمية التساهمية في بلورة السليكون.

7- التأصر المعدني: Metallic bonds

تتميز الفلزات بقدرتها على التوصيل الكهربائي والحراري الجيد، ومن ثم فإن بعض الإلكترونات الموجودة في القشرة الخارجية من ذراتها تكون حرة الحركة بحيث تكون سحابة من الشحنات السالبة تحيط بأيونات هذه الذرات. ويعزى ذلك إلى ضعف الرابطة بين الإلكترونات الخارجية والذرات التابعة لها. ويمكن على سبيل التبسيط أن نتصور أن بلورة الفلز تتكون من شبكة من الأيونات الموجبة المغمورة في بحر منتظم من الشحنات السالبة الإلكترونات الطليقة (الإلكترونات التساهمية أو بغاز الإلكترونات الحرة)، وينشأ عن ذلك قوى تجاذب تحقق الترابط بين ذرات الفلز، وتتميز الاصرة الفلزية بين الأيونات والسحابة الإلكترونية المحيطة بها داخل البلورة

بأنها مطاطة flexible نظرا لعدم وجود اصرة مباشرة بين الذرات وبعضها كما في حالة البلورات الأيونية والتساهمية كما في الشكل (2-7).



الشكل (2-7) يوضح شكل تخطيطي ومقطع لبلورة معدنية.

8- التأصر الجزيئي (الثانوي): Molecular bonds

ومن أمثلتها الشمع وبعض المركبات العضوية، وتتميز بترايط ضعيف من نوع القوى الكهروستاتيكية قصيرة المدى التي افترضها فان درفالز لتفسير بعض قوانين الغازات ولهذا فإن درجة انصهار مثل هذه المواد تكون منخفضة، كما أنها رديئة التوصيل للحرارة والكهربائية، وينتظم ترتيب الذرات في هذا النوع من البلورات بحيث تنشأ "رابطة فان درفالز عن عزم ثنائي القطب الكهربائي Electric dipole moment وتكون الشحنات المختلفة أقرب ما يمكن مقارنة بالشحنات المتماثلة فيكون الجذب اكبر قليلا من التنافر والتي يتضح بالعلاقة التالية.

$$E = \frac{P_1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (2-24)$$

تستقطب الذرة الثانية في المجال وتكتسب عزم ثنائي القطب والذي يوصف بالعلاقة

$$P_2 = \alpha E \quad (2-25)$$

اما طاقة عزم ثنائي القطب P_2 فتأخذ العلاقة

$$U = \alpha E^2 \quad (2-26)$$

$$U(r) = -\frac{\alpha P_1^2}{16\pi^2 \epsilon_0 r^6} \quad (2-27)$$

من المعادلة (2-27) ان $U(r)$ هي طاقة تجاذبية و تعتمد على $1/r^6$.

استنتج العلم لندن في عام 1930 هناك علاقة اكثر تفصيلا وتبين ان ثنائي القطب عندما يتفاعل مع الاول، لجسمين وليس من الضروري ان يكون من نفس النوع بل يكون من ذرات استقطابية α_1 ، α_2 لذا فان طاقة التجاذب تتضح بالعلاقة التالية:

$$U_L = -0.75 \frac{h\nu_0 \alpha_1 \alpha_2}{16\pi^2 \epsilon_0^2 r_{12}^6} \quad (2-28)$$

حيث ان التردد المميز لتغير الكثافة الالكترونية و r_{12} هي المسافة بين الجسمين المتفاعلين و h هو ثابت بلانك و يكون التأثير الناتج ذا طبيعة تجاذبية مهما يكون اتجاه التغير الانني للكثافة الالكترونية حول ذرة معينة.

9- الاصرة الهيدروجينية: Hydrogen bonds

ومن أمثلتها بلورات الثلج، وفيها تحدث الرابطة الهيدروجينية تحت ظروف معينة بين الذرات كبيرة السالبية الكهربائية، ويعتقد أنها أيونية في طبيعتها، إلا أنها أضعف كثيرا و جزيئاتها ذات قطبية Polarity قوية ففي جزئ الماء تتكون رابطة تساهمية قوية بين ذرة الأوكسجين وكل من ذرتي الهيدروجين وعندما يتكون الثلج فإن توزيع الشحنات الداخلية يسفر عن ظهور ثنائي

القطب الكهربائي Electric dipole في جزئ الماء نتيجة تكون شحنة سالبة على ذرة الأوكسجين وشحنة موجبة مكافئة على كل من ذرتي الهيدروجين وهكذا تنجذب جزيئات الماء إلى بعضها نتيجة تجاذب ثنائيات القطب الكهربائية وتتكون بلورة الثلج.

10- الانماء البلورات: Crystal growth

ان التقنيات الشائعة للنمو البلوري للمواد الشبه الموصلة الصلبة من المراحل الاساسية ابتداء من المواد الاولية ولغاية الشرائح المصقولة اذ ان المواد الاولية للمواد الشبه موصلة تعامل كيميائيا للحصول على عناصر اولية متعددة البلورات وذات نقاوة عالية. تنمى منها البلورات المفردة وان اختيار التقنية المناسبة للتنمية البلورية لبلورات اشباه الموصلات الصلبة تتوقف على عدة عوامل.

1- تفاعل الكيماوي بين العناصر المكونة للبلورة.

2- الضغط البخاري للعناصر الكيماوية المكونة للبلورة.

3- درجة انصهار المركب المكون للبلورة اذا كان المركب متماسك او غير متماسك.

4- قابلية المركب المكون للبلورة الحفاظ على تركيبه المكافئ وبقائه بطور واحد.

تقسم طرق النمو البلوري الى قسمين رئيسيين هما:

1- انماء من المنصهر: Growing from the melt

2- انماء من الطور البخاري: Growing from the vapor phase

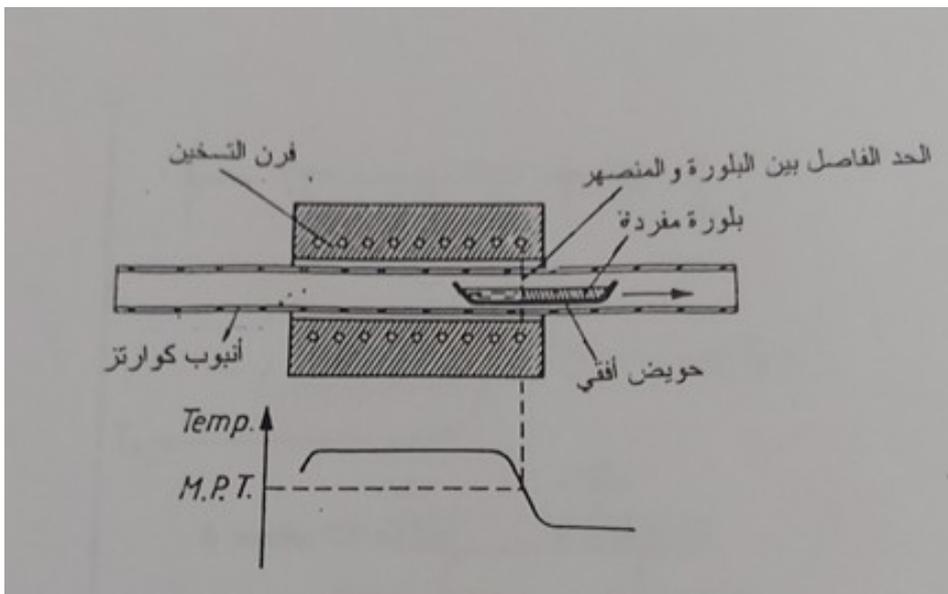
1- النمو البلوري من المنصهر

يتم تحضير البلورات عادة بالتبريد البطيء للمادة السائلة أو المنصهرة ويمكن تحضير البلورة

الأحادية بعدة طرق، نذكر منها:

أ- طريقة التصلب الافقي المباشر: Direct horizontal freeze technique

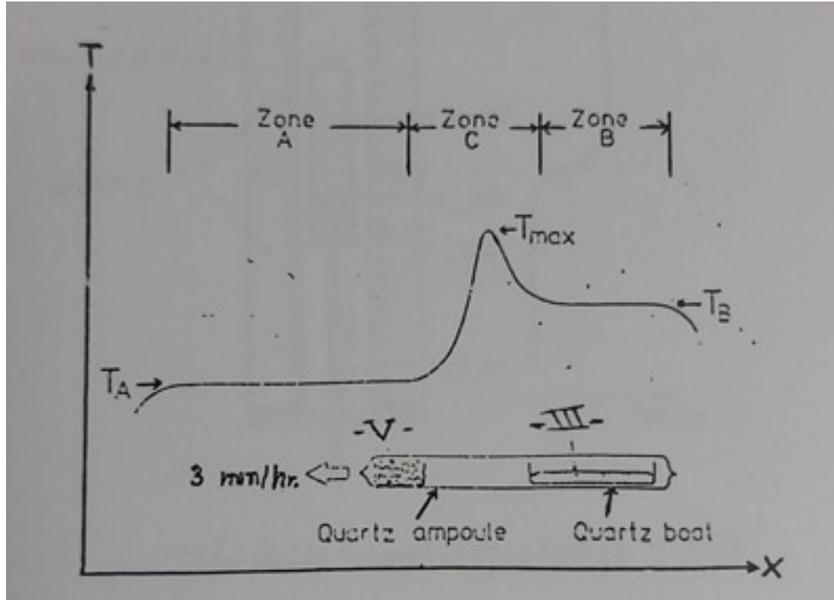
تعد تقنية تصلب الافقي المباشر من اشهر الطرق و اكثرها استعمالا وذلك لسهولة التعامل معها حيث توضع العناصر الاولية المكونة للبلورة المراد انماؤها داخل انبوب زجاجي من منصهر الكوارتز مغلقة من الطرفين بعد تفريغها من الهواء تحت ضغط منخفض 10^{-6} torr اي نظام مغلق لضمان نقاوة البلورة من التلوث بالمحيط الخارجي وبالاخص من الاوكسجين لسهولة تفاعله حراريا معها. يثبت الانبوب الزجاجي بصورة افقية داخل تجويف فرن حراري تصل حرارته الى درجة انصهار المركب الذي يكون البلورة وكما مبين بالشكل (2-8). ترفع درجة الحرارة الى درجة انصهار كل عنصر من العناصر الاولية المكونة للبلورة حتى نصل الى درجة انصهار البلورة للحصول على مزيج مصهور ومكتمل التفاعل. واخيرا يعمل التدرج الحراري البطيء على تصلب المزيج المنصهر ببطئ وبمعدل $(5-10 \text{ } ^\circ\text{C/hr})$.



الشكل (2-9) تقنية التصلب الافقي المباشر.

ب- طريقة برجمان الأفقية: The horizontal Bridgman technique

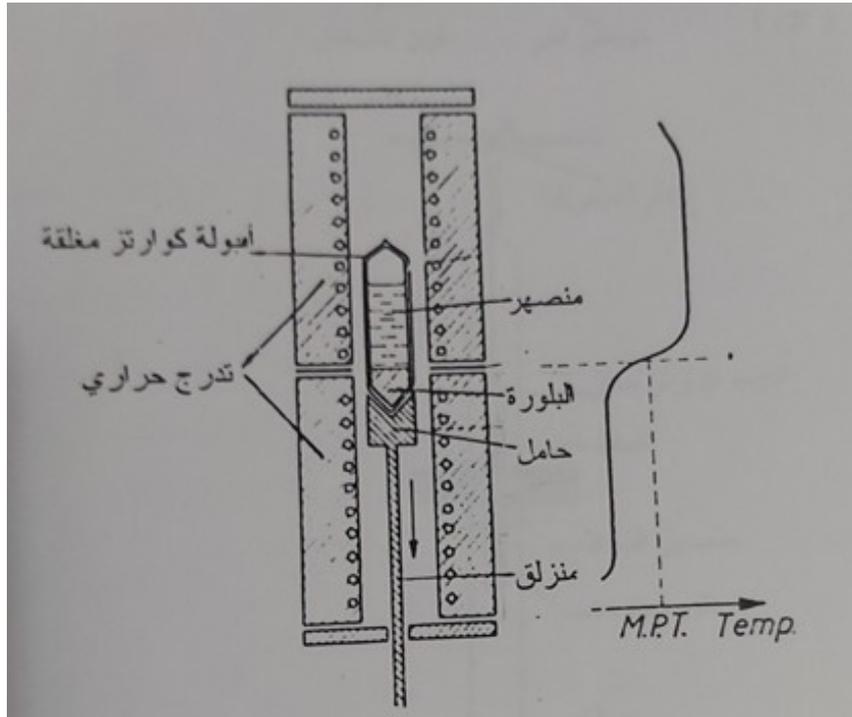
تعد طريقة برجمان الأفقية من أشهر الطرق في تحضير المركبات الشبه موصلة على شكل بلورات مفردة من فوسفيد الانديوم InP والكالسيوم ارسنايد GaAs. وفيها توضع العناصر الازلية من المركبات اعلاه وحسب الاوزان المكافئة لها حيث توضع عناصر المجموعة الثالثة III من الجدول الدوري (In,Ga) في بودقة من الكوارتز وتوضع بودقة الكوارتز في احد طرفي انبوب زجاجي (كوارتز او سيليكيا) ويوضع العنصر الاخر من المجموعة الخامسة V من الجدول الدوري (P,As) في الطرف الاخر من الانبوب الزجاجي وبعد تفريغه تحت ضغط منخفض يصل الى 10^{-6} torr يتم غلقه وجعله نظام مغلق باحكام. يوضع النظام المغلق في تجويف فرن حراري ذي ثلاثة مناطق حرارية Three zones horizontal Bridgman furnace يتم رفع درجة حرارة الفرن وفق الشروط المبينة في الشكل (9-2). ترفع درجة حرارة المنطقة الاولى (A) الى ان تصل الى درجة حرارة T_A وهي درجة حرارة تصلب البلورة و المنطقة الثانية (C) الى درجة انصهار المركب المطلوب T_C والمنطقة الثالثة (B) ترفع درجة الحرارة الى T_B التي يتم فيها الحصول على منصهر المزيج من العناصر. ومن ثم يحرك النظام المغلق بسرعة ثابتة و بمعدل 3-4 mm/hr من المنطقة (B) لتتحرك افقيا الى الامام حتى تصل المنطقة (A).



الشكل (2-9) طريقة برجمان الافقية.

جـ طريقة برجمان العمودية (الشاقولية): The vertical Bridgman technique

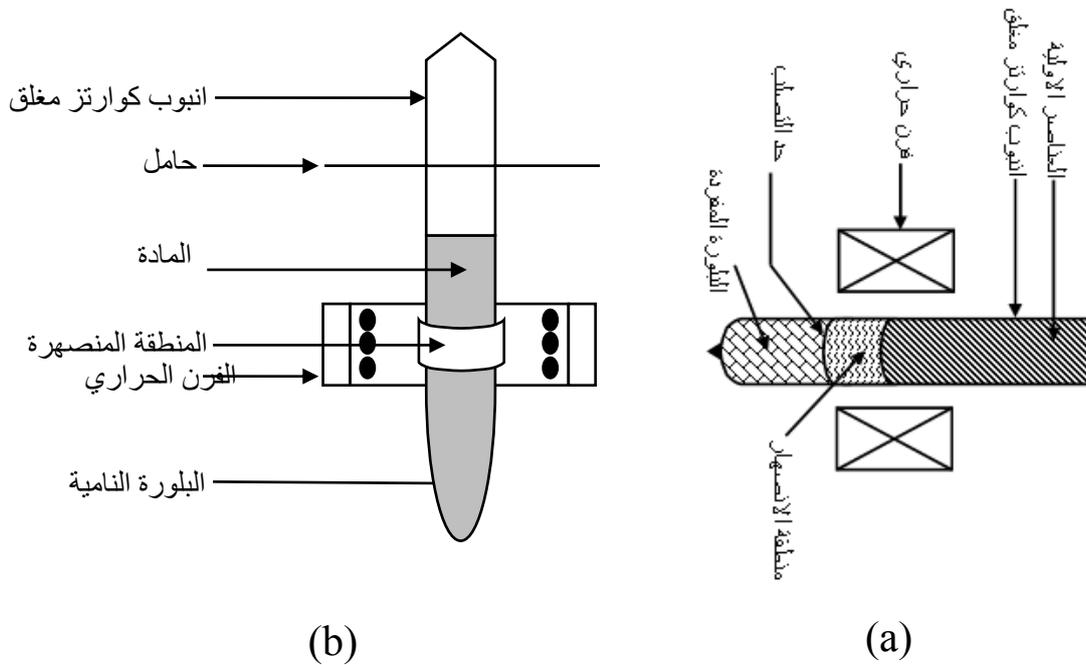
ان طريقة برجمان العمودية والموضحة بالشكل (2-10) مشابه تماما لطريقة برجمان الافقية مع وجود بعض الفروقات لهذه الطريقة. ففي هذه الطريقة يتم تعليق النظام المغلق داخل تجويف فرن حراري بواسطة سلك مقاوم لدرجات الحرارة العالية. تتصلب الكتلة المنصهرة من مادة المركب المتعددة البلورات باتجاه عمودي الى الاعلى مكونة بذلك حد فاصل بين الجزء المنصهر والجزء المتصلب مكونة بلورة مفردة تاخذ شكل الاناء الذي يحتويها بينما تكون حركة النظام شاقوليا نحو الاسفل وبمعدل ثابت 0.5-1 mm/hr خلال تدرج حراري مناسب وغالبا ما يكون النظام المغلق يحتوي على بذرة وذلك لتسهيل عملية الانماء البلوري والاتجاه المفضل للبلورة المفردة وكما في طرق مشابه كطريقة السحب (جوكرالسكي) او المنطقة المنصهرة.



الشكل (10-2) طريقة برجمان العمودية (الشاقولية).

د- طريقة المنطقة المنصهرة: Melting zone technique

تستخدم طريقة المنطقة المنصهرة لانماء البلورات من المواد الشبه موصلة. بحيث تكون هذه البلورات اقل تلوثا من البلورات التي نحصل عليها عادة من التقنيات الاخرى. تستخدم طريقة المنطقة المنصهرة المادة المراد انماؤها بهيئة متعددة البلورات ذات نقاوة عالية موضوعة في انبوب كوارتز مفرغة ومحكمة الغلق (مظام مغلق) بحيث نسحب النظام المغلق افقيا او عموديا وهي مثبتة داخل تجويف فرن حراري ضمن منطقة صغيرة وفي اثناء عملية السحب تكون هناك منطقة مصهورة بواسطة الفرن الحراري وتستمر عملية السحب بمعدل ثابت 2.5 cm/day ويكون جزء من المادة مصهورا والمقابل للسخان. يكون انصهار المادة بالتتابع وكما في الشكل (11-2) تستخدم البلورات المصنعة بطريقة المنطقة المنصهرة في تصنيع النبائط ذات القدرة العالية وتتطلب مقاومة عالية.



الشكل (2-11) طريقة المنطقة المنصهرة (a) الافقية (b) العمودية.

2- النمو الفوقي: Epitaxy growth

ان عملية انماء طبقات من مادة شبه موصلة احادية البلورة فوق ارضية من مادة شبه موصلة احادية البلورة تدعى بالنمو الفوقي، ان عملية النمو الفوقي تعد اداة مهمة للتحكم في شكل التطعيم اذ انه من الممكن ان يضمن الاداء الامثل لنبيطة او دائرة. تعد هذه الطريقة هامة جدا في تصنيع نبائط الموجات الدقيقة و النبائط الضوئية و ليزيرية وهماك ثلاثة طرق رئيسية هي:

أ- النمو الفوقي بالطور البخاري: Vapor phase epitaxy

تندرج ضمن هذه الطريقة طريقة الترسيب الحراري البخاري الكيميائي (CVD) تختلف هذه الطريقة عن عمليات النمو من صهر العناصر الاولية للمركبات، اذ انها تستخدم مادة متعددة البلورات نقية وعنصر ناقل وبلورة من مادة شبه موصلة تستخدم كبذرة تنمى عليها المادة المطلوبة وتوضع داخل انبوب مغرغ ومحكم الغلق (انبوب كوارتز) وتثبت داخل تجويف فرن حراري ذي

منطقتين حراريتين اذ يكون من الممكن انماء بلورات في درجة حرارة اقل بكثير من درجة انصهار المركب بحدود (30%-50%).

ب- النمو الفوقي بالطور السائل: Liquid phase epitaxy

النمو الفوقي بالطور السائل (LPE) هو عبارة عن انماء طبقات فوقية على ارضيات بلورية بواسطة الترسيب المباشر وهذه الطريقة تعد مفيدة عمليا لانماء المركب شبه الموصل الكاليوم ارسنايد و المركبات ذات العلاقة بالمجموعة (III-V) ان النمو الفوقي بالطور السائل يصلح لانماء طبقات فوقية رقيقة بحدود ($0.2 \mu m >$) وذلك لان لها معدل نمو بطيء تعد ايضا مفيدة لانماء تراكيب متعددة الطبقات و التي يكون فيها السيطرة دقيقة على التطعيم والتركييب امر مطلوب وفي هذه العملية يكون من الضروري اذابة المادة المراد انماءها في مذيب و ان المحلول يجب ان يصهر في درجة حرارة اقل من درجة انصهار الارضية شبه الموصل المستخدمة .

ج- النمو الفوقي بالحزمة الجزيئية: Molecular beam epitaxy

وهي عبارة عن عملية نمو فوقي تتضمن تفاعل واحد للحزم الحرارية الذرية او الجزيئية او اكثر مع السطح البلوري وتحت ظروف فراغية عالية جدا تصل (10^{-10} torr) تستطيع هذه العملية ان تعطي سيطرة دقيقة في كل التراكيب الكيماوية ويمكن عمل تراكيب ذات طبقات متعددة او احادية البلورة وابعاد مقاربة للطبقات الذرية.