

فيزياء الجوامد

د. سعود بن حميد اللحياني

المحتويات

الفصل الأول

الحالة البلورية للجوامد

١. مقدمة

٢. التركيب البلوري

١. الشبكة البلورية

٢. خلية الوحدة

٣. النظم البلورية وشببكات برافيه

٤. الرصّ المتلاصق إحداثيات ميلر

٣. أمثلة لبعض التركيبات البلورية

٤. التماثل البلوري

١. عمليات التماثل النقطية

٢. المجموعة البلورية النقطية

٥. الترابط البلوري

٦. إتمام البلورات

٧. تعيين التركيب البلوري

١. قانون براج

٢. الطرق العملية لتعيين التركيب البلوري

٣. حيود الإلكترونات والنيوترونات

أسئلة ومساائل على الفصل الأول

الفصل الثاني

التركيب الحقيقي للجوامد

٨. مقدمة

٩. أنواع العيوب البلورية

١. العيوب النقطية

٢. العيوب الخطية

٣. العيوب السطحية أو المستوية

١٠. نظريات العيوب البلورية

١. تركيز العيوب النقطية وحساب طاقة التكوين

٢. نظرية الانخلاعات

١١. السبائك الفلزية

١. المحاليل الصلبة

٢. منحنيات الطور (الاتزان)

١٢. نظرية الانتشار في الجوامد

١. قانون فيك الأول

٢. قانون فيك الثاني

٣. آلية الانتشار الذري

٤. الحبود عن قانون فيك

٥. تأثير كير كندال

أسئلة ومساءل على الفصل الثاني

الفصل الثالث

ديناميكا الشبكة والخواص الحرارية للجوامد

١٣. مقدمة

١٤. الخط الذري المتجانس

- ١٥ . شبكة أحادية الذرات في بعد واحد
- ١٦ . شبكة ثنائية الذرات وأحادية البعد
- ١٧ . الفونونات
- ١٨ . السعة الحرارية للجوامد
- ١٩ . نموذج أينشتين للسعة الحرارية
- ٢٠ . نموذج ديبي للسعة الحرارية
- ٢١ . التوصيل الحراري في العوازل
- ١ . تفاعلات فونون مع فونون
- ٢ . التشتت بالعيوب البلورية
- ٣ . التشتت عند حواف العينة
- ٢٢ . معامل التمدد الحراري في الجوامد
- أسئلة ومسائل على الفصل الثالث

الحالة البلورية للجوامد

مقدمة:

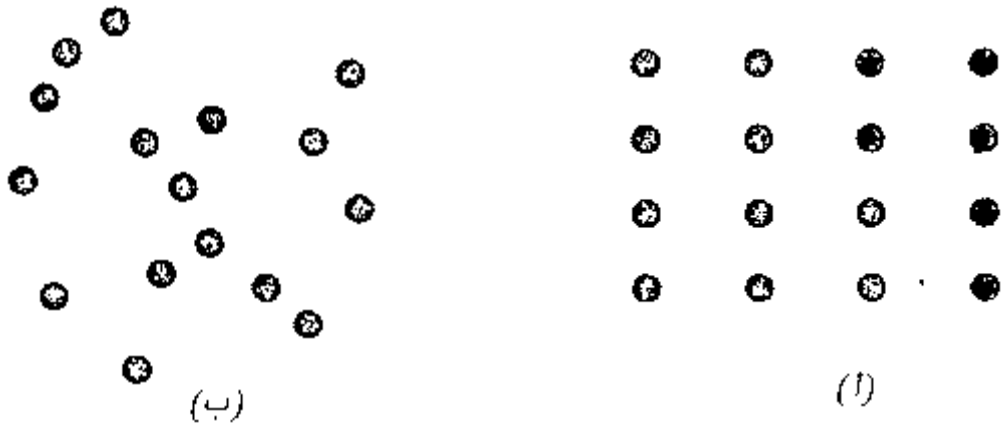
تتكون المادة في حالاتها الثلاث المعروفة، الغازية والسائلة والصلبة، من ذرات أو جزيئات دائمة الحركة. ويعزى وجود المادة في إحدى هذه الحالات إلى طبيعة وحدود التأثيرات المتبادلة بين ذراتها وجزيئاتها. ويمكن تمييز كل حالة عن الأخرى فيزيائياً بالنظر في خاصية السريان أو التدفق Flow حيث تكون المادة في حالتها الغازية والسائلة قابلة للانسياب والتشكل بشكل الإناء الذي توضع فيه، بينما تفقد المادة الغازية أو السائلة قدرتها على التدفق عندما تتحول إلى الحالة الصلبة بعد تبريدها، وتتخذ شكلاً وحجماً ثابتين.

ويمكن تصنيف الجوامد إلى نوعين رئيسيين هما:

(أ) **الجوامد البلورية Crystalline Solids**: وفيها ينتظم ترتيب الذرات في الفراغ بحيث تشكل نمطاً هندسياً دورياً. وعندما ينتشر هذا النمط ليَشغل كل أجزاء المادة، فإن هذا يعني أن لدينا "بلورة وحيدة" Single Crystal أما إذا توقف أطراد دورية النمط الهندسي عندما يسمى بتخوم، أو حدود الحبيبات Grain – Boundaries فإن المادة حينئذ تكون "متعددة البلورات" Poly- crystalline أي تتكون من مجموعات صغيرة جداً من الحبيبات، أو البلورات الأحادية الصغيرة في اتجاهات مختلفة.

(ب) **الجوامد غير البلورية Noncrystalline Solids**: وتضم المواد الصلبة التي تتخذ ذراتها أو جزيئاتها توزيعاً عشوائياً، حيثما يتسنى لها، عندما تتحول من الحالة المائعة (الغازية أو السائلة) إلى الحالة الصلبة وتوصف هذه لجوامد اللابلورية أيضاً بأنها "لا شكلية" أو "أمورفية" Amorphous بمعنى أنها لا تتخذ شكلاً مميزاً كما توصف بأنها "زجاجية" Vitreous ,

Glassy نظراً لأنها تتشابه مع الزجاج في عشوائية ترتيب الذرات انظر شكل (١-١).

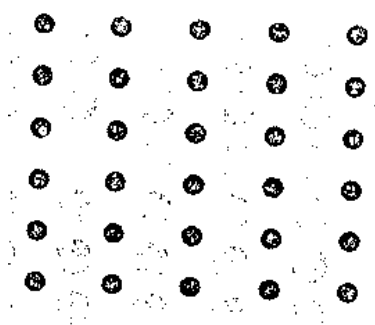


ترتيب الذرات في مادة (أ) بلورية و (ب) مورفية

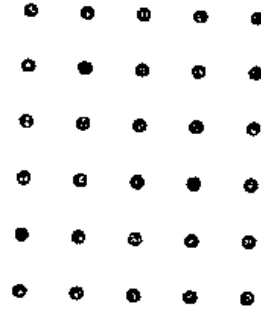
وهناك من الجوامد مواد لا تنتمي تماماً لأي من النوعين المذكورين، حيث أنها تقع بدرجات متفاوتة بين الحالتين: الكاملة التبلور وغير البلورية، ويمكن وصف الترتيب الجزئي للذرات فيها بتعيين ما يسمى "درجة البلورة" Degree of Crystallinity ويمتد الترتيب المنتظم في بعض هذه الجوامد شبه البلورية إلى مسافات قصيرة، فيوصف بأنه ذو مدى قصير Short – Range Order مقارنة بالترتيب ذي المدى الطويل في الجوامد كاملة التبلور Long – Range order.

ومن الجدير بالذكر أن الحالة البلورية هي الحالة الطبيعية لغالبية المواد الصلبة، نظراً لأن طاقة الترتيب المنتظم للذرات تكون أقل من طاقة التوزيع العشوائي لها. وعموماً إذا لم تتح لذرات المادة فرصة ترتيب نفسها كما ينبغي، كأن تكبح حركتها فإنه يمكن أن تتكون مادة غير بلورية. مثال ذلك الكربون "الزجاجي" الناتج من عملية التحلل عند درجات حرارة منخفضة، وبعض البوليمرات التي تتكون من عدد كبير جداً من الجزيئات غير المنتاسقة. وفي حالات أخرى لا تتاح الفرصة لنمو بلورات من سوائل عالية اللزوجة عند

تبريدها بسرعة، حيث يؤدي التبريد الفائق Supercooling إلى تجميد السائل بنفس النمط غير الدوري لترتيب جزيئاته. لكن مثل هذه المواد "الزجاجية" يمكنها اكتساب الحالة البلورية بصورة كلية أو جزئية، عن طريق معالجتها حرارياً بعملية تسمى "التلدين" أو "التخمير" Annealing، وهي عملية تسخين يعقبه تبريد بمعدلات بطيئة منتظمة.



(ج) التركيب البلوري



(أ) الشبكة

(ب) القاعدة

$$\text{الشبكة (أ) + القاعدة (ب) = التركيب البلوري (ج)}$$

التركيب البلوري Crystal Structure:

يستخدم في لغة علم البلورات عدد من المفاهيم والمصطلحات التي تساعد على وصف وتحليل التركيب البلوري الداخلي للمادة. وسنقدم هنا بعض التعريفات الأساسية لأهم المفاهيم والمصطلحات البلورية.

الشبكة البلورية Crystal Lattice:

هي نوع من التمثيل الرياضي لنمط ترتيب الوحدة البنائية الأساسية للمادة البلورية. ويتم هذا التمثيل بعدد لا نهائي من النقاط الهندسية المرتبة ترتيباً شبكياً متوازياً يتميز بالتماثل والتكرار المنتظم (الدورية) في الفراغ. ويتكون التركيب البلوري بإضافة الوحدة البنائية الأساسية (أو القاعدة) لكل نقطة من نقاط الشبكة، فتكون العلاقة المنطقية هي:

الشبكة الفراغية + الوحدات الأساسية (القواعد) = التركيب البلوري
وفي أبسط التركيبات البلورية توجد ذرة واحدة لكل نقطة شبكية، كما هو الحال في بلورات النحاس والذهب والفضة، وقد تكون الوحدة البنائية الأساسية (أو القاعدة) مجموعة من الذرات، ويشترط حينئذ أن تكون الوحدات البنائية متطابقة في تركيبها وترتيبها وتوجيهها، كما يجب أن يكون لها نفس الميل والاتجاه.

وتتركب البلورة المثالية من وحدات بنائية أساسية مرتبة على شبكة بلورية فراغية (ثلاثية الأبعاد) بحيث يبدو هذا الترتيب عند النظر إليه من نقطة شبكية ذات متجه موضع \vec{r} هو نفسه عند النظر إليه من نقطة أخرى \vec{r}' طبقاً للمعادلة:

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{T} \quad (1-1)$$

ويعرف المتجه الانتقالي \vec{T} الذي يصل بين أي نقطتين في الشبكة بالمعادلة:

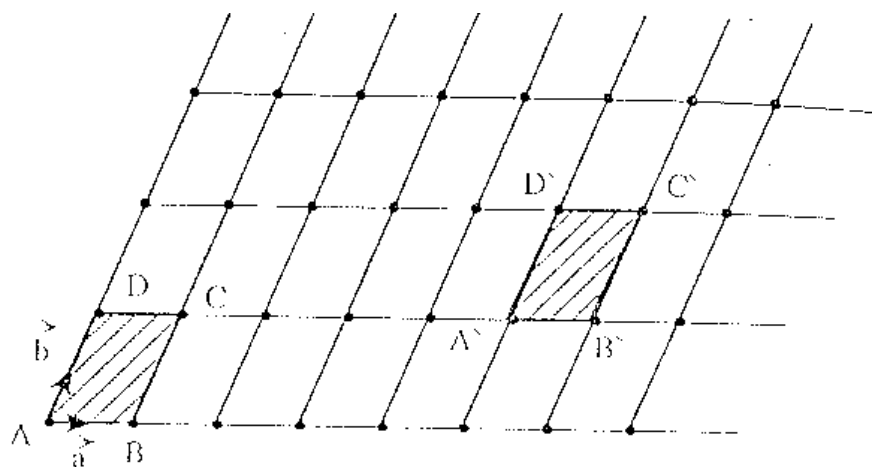
$$\vec{T} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad (1-2)$$

حيث \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} تسمى "المتجهات الانتقالية الأساسية" وهي محددة وثابتة في أية شبكة بلورية، وتمثل n_1 , n_2 , n_3 أعداداً صحيحة اختيارية تعتمد على موضع النقطة الشبكية.

خلية الوحدة (الخلية الأولية) Unit Cell:

يفيد مفهوم الشبكة البلورية كثيراً في دراسة الاحتمالات المختلفة لتنظيم الذرات داخل البلورات وفق ما يعرف بقوانين الهندسة البلورية. وقد يكون مناسباً في بعض الأحيان على سبيل التبسيط أن تكون الأمثلة التوضيحية أقرب إلى الفهم والاستيعاب في حالة شبكة أحادية البعد، أو شبكة في بعدين، ثم يجرى التعميم بسهولة لحالة الشبكة البلورية الفراغية (ثلاثية الأبعاد).

لنعتبر الآن جزءاً من شبكة بلورية في بعدين كما في الشكل (١-٣) يتضح من الرسم أن نقاط الشبكة A, B, C, D تكون رءوس متوازي الأضلاع ABCD الذي يؤدي انتقاله المتكرر باستعمال المتجهين \vec{a} و \vec{b} إلى تكوين النموذج الكلي للشبكة البلورية ويطلق عليه "خلية الوحدة".

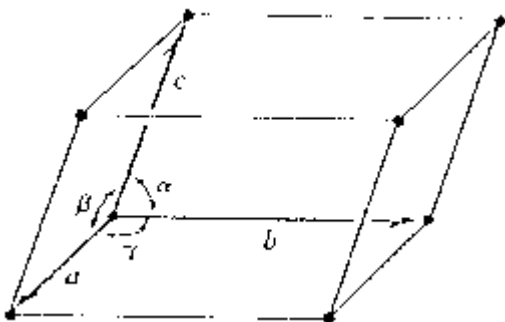


جزء من شبكة بلورية في بعدين

المتجه الانتقالي $\vec{T} = 5\vec{a} + \vec{b}$ يربط بين أي نقطة شبكية

في خلية الوحدة ABCD والنقطة المكافئة لها في خلية أخرى A'B'C'D'

وفي حالة البلورات الحقيقية الممثلة بشبكة فراغية (ثلاثة الأبعاد) تحدد "خلية الوحدة" بمتوازي السطوح المجسم ذي المحاور الثلاثة a, b, c والزوايا المقابلة لها α , β , γ كما في الشكل (١-٤) ولقد أمكن تصنيف البلورات على أساس الأشكال المحتملة لخلية الوحدة وعناصر تماثلها التي تحقق شروط الشبكة البلورية.



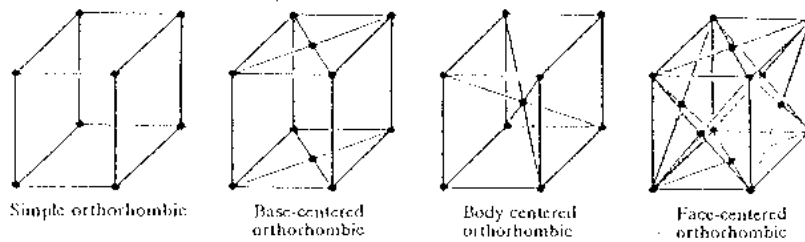
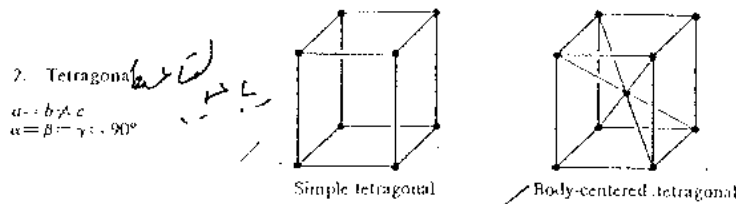
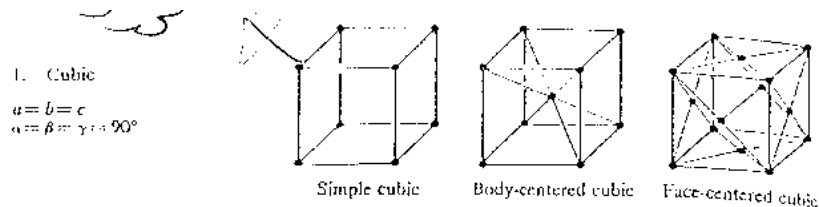
ثوابت خلية الوحدة في شبكة فراغية

النظم البلورية وشبكات برافيه:

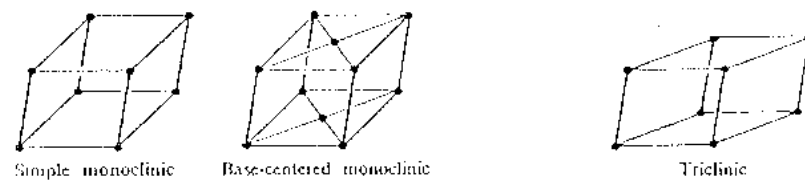
ينسب إلى عالم البلورات الفرنسي "برافيه" Bravais تصنيف الشبكات البلورية إلى أربع عشرة شبكة موزعة على سبعة أنظمة بلورية Crystal Systems يوضحها الجدول (١-١) والشكل (١-٥) وعدد شبكات برافيه الأربع عشرة والنظم البلورية السبعة محدود بعدد الطرق الممكنة لترتيب النقاط الشبكية بحيث تكون البيئة المحيطة بأي نقطة منها مماثلة تماماً للبيئة المحيطة بأية نقطة أخرى. وتكون "شبكة برافيه" بسيطة إذا كانت نقاطها عند الأركان فقط، ويرمز لها بالحرف P، وعندما تشتمل على نقاط إضافية في مواضع خاصة فإنها تكون ممرضة الأوجه (F)، أو ممرضة الجسم (I) أو ممرضة القاعدة (C).

النظام البلوري	شبكات برافيه	خصائص خلية الوحدة
ثلاثي الميل	P	$a \neq b \neq c$
Triclinic		$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
أحادي الميل	P, C	$a \neq b \neq c$
Monoclinic		$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
مستطيلي متعامد	P, C, I, F	$a \neq b \neq c$
Orthorhombic		$\alpha = \gamma = 90^\circ = \beta$
مربعي	P, I	$a = b \neq c$
Tetragonal		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
مكعب	P, I, F	$a = b = c$
Cubic		$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ثلاثي التماثل	P	$a = b = c$
Trigonal		$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ,$

$\neq 90^\circ$		
$a = b \neq c$	P	سداسي
$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$		Hexagonal

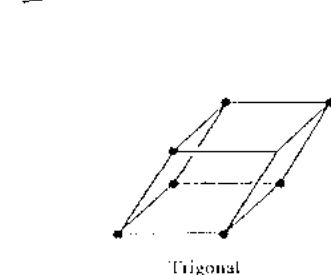


3. Orthorhombic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

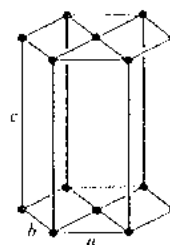


4. Monoclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$

5. Triclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



6. Trigonal
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



7. Hexagonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ$
 $\gamma = 120^\circ$

على سبيل المثال، في حالة النظام البلوري التكعيبي توجد ثلاث شبكات

فراغية هي: شبكة المكعب البسيط (P)، وشبكة المكعب متمركز الجسم (I)،

وشبكة المكعب متمركز الأوجه (F) ويلخص الجدول (١-٢) أهم خصائص هذه الشبكات الثلاث.

الخاصية	المكعب البسيط sc	المكعب متمركز الجسم bcc	المكعب متمركز الأوجه fcc
حجم خلية الوحدة (طول الضلع (a	a^3	a^3	a^3
عدد نقط الشبكة لكل خلية وحدة	1	2	4
عدد نقط الشبكة لكل وحدة حجم	$1/a^3$	$2/a^3$	$4/a^3$
عدد أقرب الجيران (النقط المحيطة) ويعرف بعدد التناسق أو الجوار	6	8	12
المسافة لأقرب الجيران (النقط المحيطة)	a	$\sqrt{3}/2$	$\sqrt{2}$
عدد الجيران التالية	12	6	6
المسافة لأقرب النقط التالية	$\sqrt{2}$	a	a

مثال: ١-١:

يتبلور الحديد بترتيب ذري تكعيبي متمركز الجسم (bcc) احسب مقدار ثابت الشبكة Lattice Constant (طول ضلع خلية الوحدة a) علماً بأن:

كثافة الحديد $\rho = 7.94 \text{ g/cm}^3$ ووزنه الذري $(w) = 55.85$ وعدد أفوجادرو $N_A = 6.02 \times 10^{23}$.

الحل:

$$\frac{\text{كتلة خلية الوحدة}}{\text{حجم خلية الوحدة}} = \text{كثافة} = \text{كتلة وحدة الحجم}$$

وبما أن عدد الذرات الحقيقية لكل خلية وحدة في بلورة الحديد $(n) = 2$

$$\therefore \rho = \frac{Rnw}{a^3 N_A}$$

$$\therefore a = \sqrt[3]{\frac{nw}{\rho N_A}} = \sqrt[3]{\frac{2 \times 55.85}{7.94 \times 6.07 \times 10^{23}}} = 2.86 \times 10^{-8} \text{ cm} = 2.86 \text{ \AA}$$

الرص المتلاصق Close Packing:

إذا اعتبرنا الذرات كرات صلبة متماثلة ومتمركزة حول نقطة الشبكة، فإنه توجد طريقتان لتضيدها بحيث يكون حجم الفراغات المحصورة بينها أقل ما يمكن. وفي كلتا الطريقتين نبدأ برص الطبقة الأولى A بحيث تلامس كل ذرة (كرة) ست ذرات أخرى تحيط بها، ثم توضع الطبقة الثانية B فوق الأولى بنفس الكيفية، بشرط أن تلامس أي ذرة فيها ثلاث ذرات في الطبقة الأولى، أي تكون كل ذرة في الطبقة B فوق أحد الفجوات في الطبقة A.

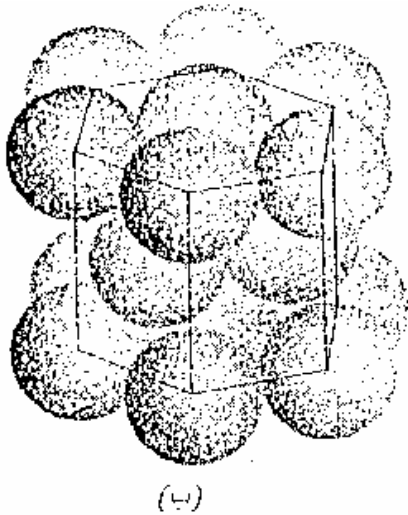
والآن، لإضافة الطبقة الثالثة C نجد أن هناك احتمالين كما في شكل (١-٦):

أولاً: توضع ذرات الطبقة C فوق الفجوات الموجودة في كل من الطبقتين A, B فتكون الطبقة الرابعة فوق الطبقة A تماماً ونحصل على الترتيب الفراغي ABC ABC.... وهذا يؤدي إلى التركيب المكعب متمركز الوجوه (fcc) وهو متلاصق الرص بعد تناسق = 12 ، ومن أمثلته: النحاس والفضة والذهب والنيكل.

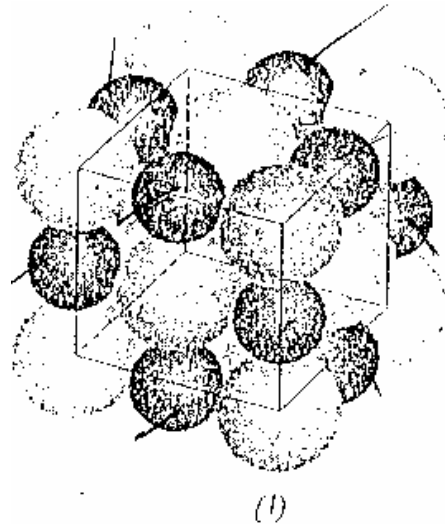
ثانياً: توضع ذرات الطبقة الثالثة فوق ذرات الطبقة الأولى تماماً، فيكون الترتيب الذري في الطبقات على هيئة ABAB... وهذا يعطي التركيب

السداسي متلاصق الرص (التعبئة) (hcp) ويتميز بالنسبة $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ و عدد 1633 وتناسق = 12 ومن أمثلته: الزنك والكاديوم والمغنسيوم.

ويعزي لخاصية الرص المتلاصق أن معظم الفلزات تميل إلى أن تتبلور بتتضيد ذري تكعيبي أو سداسي.



(a)



(b)

مثال: ١-٢:

يعرف عامل التعبئة (الرص) Packing Factor بأنه أكبر نسبة من الحجم الذي يمكن أن تشغله الذرات الموجودة في خلية الوحدة. احسب عامل التعبئة لكل من شبكات النظام البلوري المكعب.

الحل:

نفترض أن الذرات عبارة عن كرات صلبة متساوية القطر ومتماسكة، أي متلاصقة الرص.

$$\therefore \text{عامل التعبئة (F)} = \frac{\text{حجم الذرات الموجودة في خلية الوحدة}}{\text{الحجم الكلي لخلية الوحدة}}$$

ويسمى أيضاً نسبة الرص أو التتضيد Packing Fraction.

فإذا كان عدد الذرات في خلية الوحدة n، وحجم كل ذرة v ونصف

قطرها r، وطول ضلع المكعب a فإن:

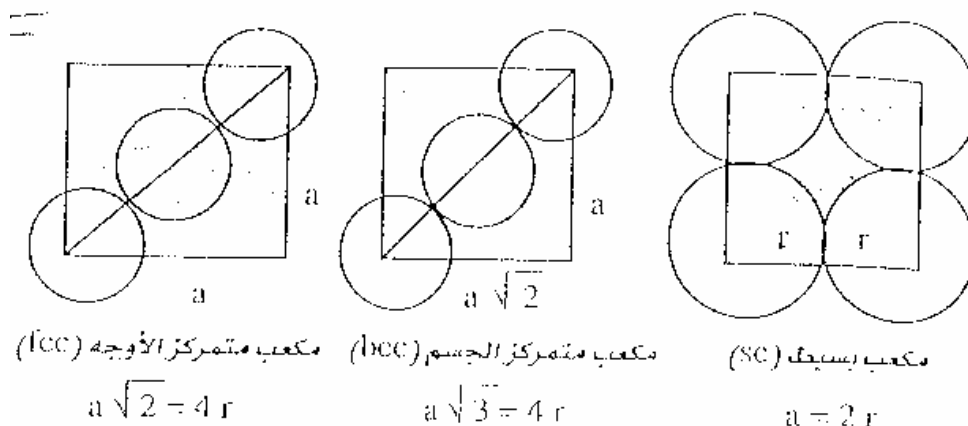
$$F = \frac{n \times v}{a^3}$$

وبالرجوع إلى شكل (٧-١) يمكن إيجاد:

$$F_{sc} = \frac{1 \times 4 \pi r^3}{3 \times 8r^3} = \frac{\pi}{6} = 0.52$$

$$F_{bcc} = \frac{2 \times 4 \pi r^3}{3 (4r/\sqrt{3})^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} = 0.68$$

$$F_{fcc} = \frac{4 \times 4 \pi r^3}{3 (2\sqrt{2}r)^3} = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} = 0.74$$



شكل (٧-١): تعبئة الذرات في البلورات المكعبة

إحداثيات ميلر Miller Indices:

اصطلح على تحديد المستويات البلورية بإحداثيات ميلر طبقاً للخطوات

التالية:

أولاً: امسك البلورة في وضع ثابت وعين الأطوال التي يقطعها المستوى من

المحاور الأساسية X, Y, Z بدلالة ثوابت الشبكة a, b, c.

ثانياً: خذ مقلوب هذه الأطوال واختزلها إلى أعداد صحيحة، بشرط ألا يكون

بينها أي قاسم مشترك (سوى الواحد الصحيح)، فيكون الناتج حينئذ هي

إحداثيات ميلر للمستوى المطلوب وصفه أو تحديده، وتوضع هذه المعاملات بين

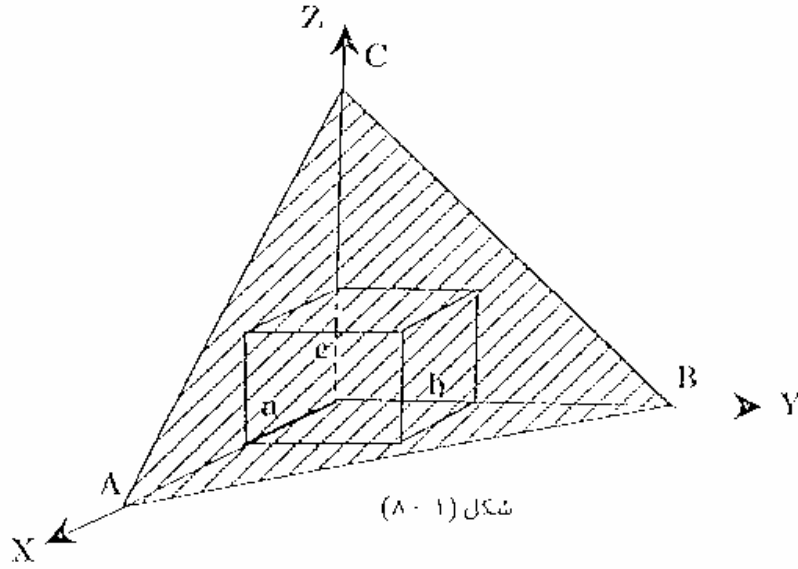
قوسين عاديين وتكتب على الصورة: (hkl) وإذا قطع المستوى أحد المحاور

في لناعية السالبة، فإن الطول المقطوع يكون سالباً وتوضع علامة (-) فوق

المعامل المناظر. وإذا كان أحد الأطوال المقطوعة لانهائياً في طوله، أي أن

المستوى يوازي أحد المحاور، فإن معامل ميلر المناظر يساوي صفراً.

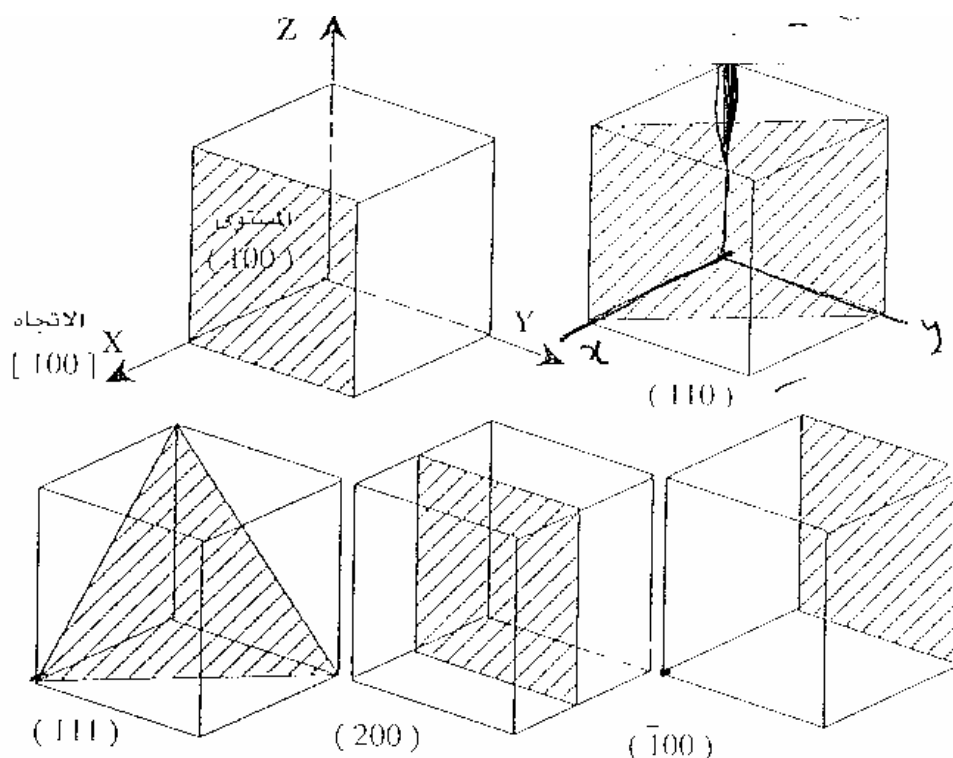
على سبيل المثال: المستوى ABC في الشكل التالي يقطع المحاور X, Y, Z بنسب $2c:2b:3a$ على الترتيب.



نوجد مقلوبات هذه الأعداد: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$

ثم نختزلها حسب القاعدة إلى أعداد صحيحة فتحصل على إحداثيات ميلر (233) وتتنطق (اثان ثلاثة ثلاثة).

وبديهي أن أي مستويات موازية لهذا المستوى في الشبكة وتقطع المحاور الثلاثة في مضاعفات أجزاء المستوى الأول يكون لها نفس الإحداثيات. يوضح شكل (٩-١) إحداثيات ميلر لبعض المستويات المهمة في بلورة مكعبة.



شكل (1-1): إحداثيات ميلر لبعض المستويات والاتجاهات المهمة في بلورة مكعبة

ويرمز لعائلة (مجموعة) المستويات المتكافئة بالتمثيل، على سبيل الاختصار هكذا $\{hkl\}$ ففي البلورة المكعبة تضم عائلة المستويات $\{001\}$ كل أوجه المكعب (001) ، (010) ، (100) ، $(00\bar{1})$ ، $(0\bar{1}0)$ ، $(\bar{1}00)$ ، أي أنها جميعاً تحمل نفس إحداثيات ميلر بترتيب مختلف.

من ناحية أخرى، تستخدم إحداثيات مماثلة لإحداثيات ميلر لتحديد الاتجاهات داخل البلورة، وهي أيضاً أعداد صحيحة لا يوجد بينها قاسم مشترك، وتتناسب مع المركبات الأساسية لمتجه له الاتجاه المطلوب، وتكتب بين قوسين مربعين على الصورة $[u v w]$ فالإتجاه الموجب للمحور X هو $[100]$ ، والاتجاه Y هو $[010]$. ويرمز لمجموعة الاتجاهات المتكافئة على الصورة $\langle u v w \rangle$. فعائلة الاتجاهات المتكافئة $\langle 110 \rangle$ تضم الاتجاهات:

$$[0\bar{1}\bar{1}], [01\bar{1}], [01\bar{1}], [0\bar{1}1], [011], [\bar{1}0\bar{1}], [10\bar{1}], [\bar{1}01], [101], [\bar{1}\bar{1}0], [1\bar{1}0], [\bar{1}10], [110]$$

وفي بلورات النظام المكعب فقط يكون الاتجاه $[u \ v \ w]$ عمودياً على المستوى $(h \ k \ l)$ عندما يكون $w = l, v = k, h = u$ فالمستوى (100) عمودي على الاتجاه $[100]$ والمستوى (110) عمودي على الاتجاه $[110]$. انظر شكل (١-٩).

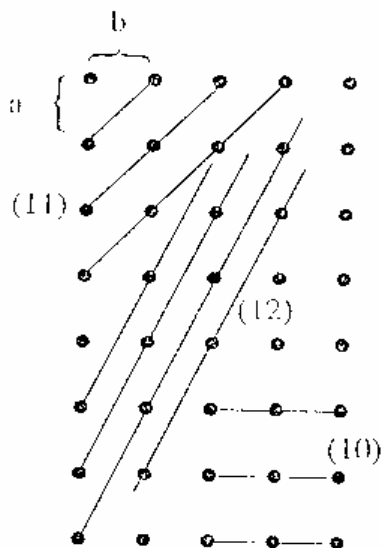
أما مواضع النقط داخل خلية الوحدة فيتم تحديدها بدلالة إحداثيات الشبكة، وتؤخذ نقطة الأصل عند ركن خلية الوحدة، ويعبر عن الموضع بالاحداثيات xyz بإحداثيات النقطة التي تتوسط جسم خلية الوحدة هي: $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ، وإحداثيات مراكز الأوجه هي: $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$, $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

مثال: ١-٣:

احسب المسافة العمودية (البينية) الفاصلة بين مجموعة مستويات متعاقبة لها نفس إحداثيات ميلر (hkl) في بلورة من النظام المستطيلي القائم.

الحل:

يوضح الشكل (١٠-١) أن المسافة العمودية d_{hkl} بين كل مستويين متتاليين في مجموعات مختلفة من المستويات المتوازية في بلورة معينة تعتمد على إحداثيات ميلر.



مجموعات مختلفة (hkl) من المستويات المتوازية في شبكة ثنائية البعد، وإحداثيات ميلر الخاصة بها

وبالرجوع إلى هندسة الشكل (١-١١) حيث α ، β ، γ هي الزوايا التي يصنعها العمود \overline{OH} المقام من نقطة الأصل على المستوى الأول (hkl) مع الاتجاهات X, Y, Z على الترتيب، ونسب تقاطع المستوى الأول مع المحاور الرئيسية هي $\frac{c}{l}$, $\frac{b}{k}$, $\frac{a}{h}$ نجد أن جيوب التمام الاتجاهية هي:

$$\cos \alpha' = \frac{\overline{ON}}{a/h}, \quad \cos \beta' = \frac{\overline{ON}}{b/k}, \quad \cos \gamma' = \frac{\overline{ON}}{c/l}$$

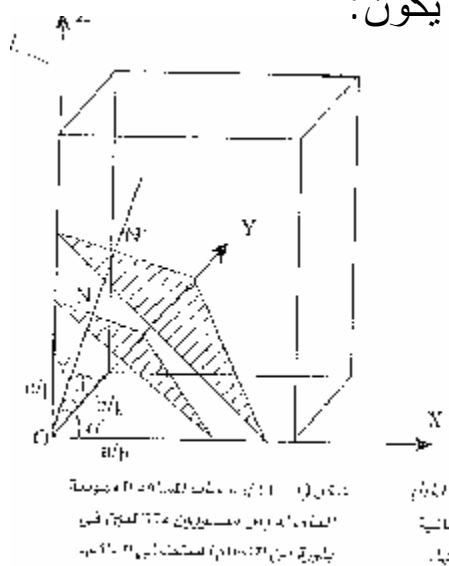
$$\therefore \cos^2 \alpha' + \cos^2 \beta' + \cos^2 \gamma' = \frac{\overline{ON}^2}{(a/h)^2} + \frac{\overline{ON}^2}{(b/k)^2} + \frac{\overline{ON}^2}{(c/l)^2} = 1$$

$$\therefore \overline{ON}^2 \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) = 1$$

$$\therefore d_{hkl} = 1 / \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}$$

وفي حالة النظام المكعب، حيث $c = b = a$ يكون:

$$d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

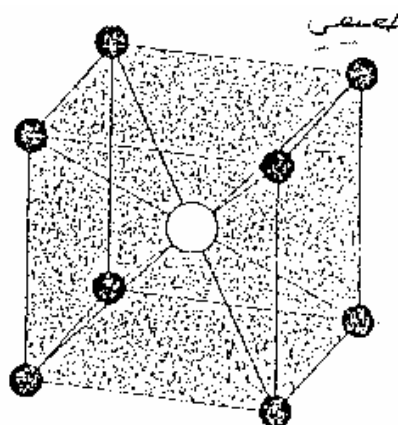


أمثلة لبعض التركيبات البلورية:

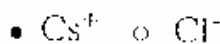
(أ) كلوريد السيزيوم CsCl:

تنتمي إلى النظام البلوري المكعب متركز الجسم (bcc)، وتشغل أيونات السيزيوم Cs^+ أركان خلية الوحدة، أي النقاط 000، بينما يشغل أيون الكلور Cl^- مركز جسم المكعب $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ وبهذا تحوي خلية الوحدة جزيئاً واحداً من كلوريد السيزيوم CsCl.

يمكن اعتبار الشبكة البلورية لكلوريد السيزيوم مكونة من شبكتين فرعيتين من نوع المكعب البسيط لكل من أيونات السيزيوم وأيونات الكلور، ثم أزيحت هاتان الشبكتان بالنسبة لبعضهما البعض على طول قطر المكعب بمقدار نصف ذلك القطر. انظر شكل (١-١٢).



شكل (١-١٢):



بلورة كلوريد السيزيوم

(ب) كلوريد الصوديوم NaCl:

ينتمي إلى النظام البلوري المكعب المتمركز الوجوه وتحتوي خلية الوحدة

أربعة جزيئات حقيقية NaCl إحداثيات أيوناتها هي:

$$\bullet \text{Na}^+ : 000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$$

$$\bullet \text{Cl}^- : \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, 00\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}00$$

وعدد التناسق لكل أيون يساوي ستة أيونات مخالفة. الوحدة البنائية

الأساسية (القاعدة) تتكون من أيون صوديوم Na⁺ وأيون كلور Cl⁻ يفصلها

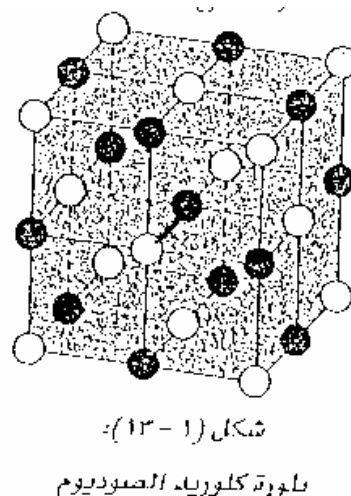
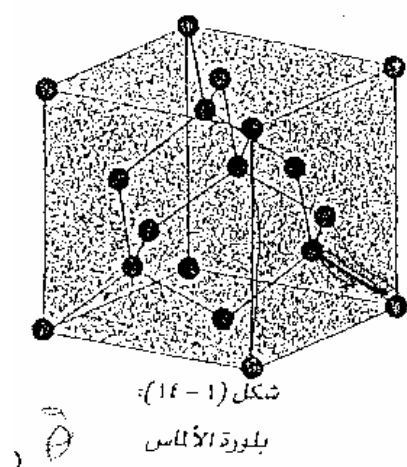
نصف طول قطر خلية الوحدة المكعبة في الشبكة البلورية الفراغية.

ويمكن اعتبار التركيب البلوري لكلوريد الصوديوم مكوناً من شبكتين

فرعيتين متداخلتين من نوع المكعب متمركز الوجوه، إحداهما لأيونات

الصوديوم والأخرى لأيونات الكلور، ثم أزيحت هاتان الشبكتان الفرعيتان

بالنسبة لبعضهما البعض بمقدار نصف طول ضلع المكعب. انظر شكل (١) - (١٣).



(ج) التركيب البلوري للألماس:

ينتمي إلى النظام المكعب متمركز الأوجه والوحدة البنائية الأساسية (القاعدة) المرافقة لكل نقطة شبكية تتكون من ذرتي كربون إحداثياتهما هي: $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ويحيط بكل ذرة أربع ذرات هي أقرب جيرانها (عدد التناسق)، وتحتوي وحدة الخلية ثماني ذرات حقيقية. ويعتبر التركيب الماسي فارغاً نسبياً، حيث إن عامل التعبئة يقدر بنسبة 34% فقط. ويمكن اعتبار التركيب الماسي مكوناً من شبكتين فرعيتين من نوع المكعب متمركز الأوجه، ثم تداخلت هاتان الشبكتان الفرعيتان بإزاحة مقدارها $\frac{1}{4}$ طول قطر المكعب. انظر شكل (١) - (١٤).

التمائل البلوري Crystal Symmetry:

إن أهم ما يميز الشبكة البلورية هي عمليات التماثل التي بإجرائها يعود البناء البلوري لوضعه الأصلي. وتعتبر عملية الإزاحة البلورية بمقدار المتجه الانتقالي \vec{T} (المعادلة ٢-١) إحدى عمليات التماثل البلوري.

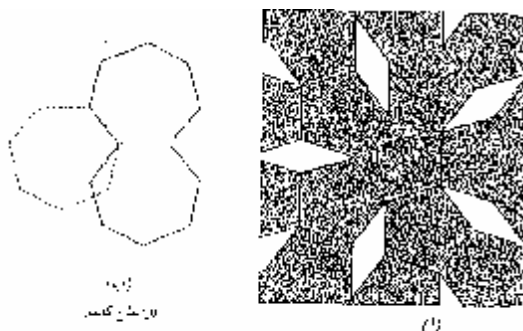
عمليات التماثل النقطية:

هناك عمليات تماثل أخرى يمكن تطبيقها عند نقطة معينة في الشبكة البلورية ولهذا يطلق عليها اسم "عمليات التماثل النقطية" ومن أمثلتها:

أ- عملية الانقلاب Inversion Operation: وتتم حول نقطة شبكية تسمى "مركز الانقلاب" بحيث تحول المتجه \vec{T} إلى \vec{T} ويرمز لهذه العملية بالرمز \bar{I}

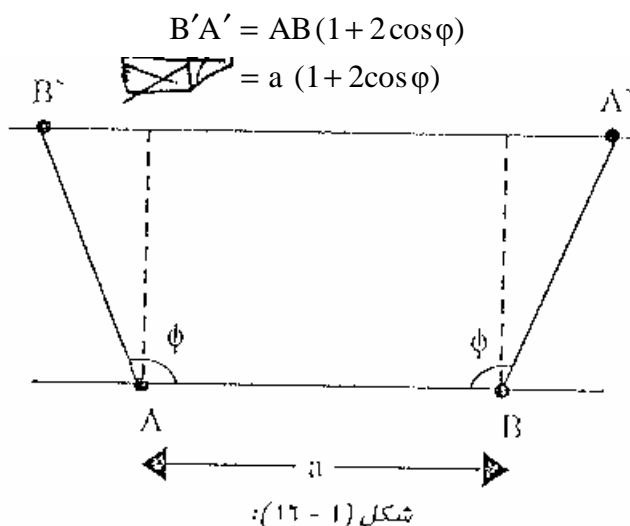
ب- عمليات الانعكاس Mirror Reflections، ويرمز لها بالحرف m وتحقق صورة مماثلة لنصفي الشبكة على جانبي مستوى تماثل يمر بنقطة من نقاطها.

ج- عمليات الدوران Rotation حول محور تماثل يمر بإحدى نقاط الشبكة ويحقق عودة البلورة إلى وضعها الأصلي بعد دوران زاوية معينة $\Phi = \frac{2\pi}{n}$ ، أو مضاعفاتها، حيث n عدد صحيح يصف محول التماثل بعدد طياته، ويأخذ قيماً محددة هي: 2, 3, 4, 6، تتناظر زوايا دوران $180^\circ, 120^\circ, 90^\circ, 60^\circ$ على الترتيب، ولا توجد أية شبكة يمكنها أن تعود إلى وضعها الأصلي بأي عملية دوران أخرى، فلا يوجد مثلاً محور خماسي أو سباعي التماثل للشبكة البلورية (شكل ١-١٥).



شكل ١-١٥ - (أ) شبكة بلورية ثنائية الأبعاد مع محور تماثل من الرتبة ٢، و (ب) شبكة بلورية ثنائية الأبعاد مع محور تماثل من الرتبة ٢، حيث \vec{T} هو المتجه الموجه من المركز إلى نقطة في الشبكة.

ويمكن بالطرق الرياضية البحتة إثبات أن محاور التماثل الدورانية لا يمكن إلا أن تكون أحادية أو ثنائية أو ثلاثية أو رباعية أو سداسية. فإذا اعتبرنا الشكل (١٦-١) الشبكية مستوية في بعدين ثابتها الدوري a في الاتجاه الأفقي، وبفرض وجود محور تماثل عدد طياته n يمر بنقطة الشبكية B ، ووجود أقرب محور مناظر له يمر بالنقطة A فإن الدوران بزاوية Φ حول B ينقل النقطة A إلى A' والدوران المماثل حول المحور A ينقل النقطة الشبكية B إلى B' واضح أن النقطتين A' و B' تنتميان لأحد صفوف الشبكة البلورية، ويتضح من هندسة الشكل أن:



الإثبات الهندسي لوجود عدد محدود من محاور التماثل

ونظراً لأن $A'B'$ يوازي AB فإن طول $A'B'$ يجب أن يكون مضاعفات صحيحة لثابت الشبكة a ، ومن ثم فإن المقدار $2\cos\Phi$ يجب أن يساوي أعداداً صحيحة محددة هي $1, \pm \frac{1}{2}, 0$ وتكون الزوايا المناظرة Φ هي فقط $90^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 360^\circ, 0^\circ, 180^\circ$ وباستخدام مفهوم عملية التماثل، حيث $f = \frac{360}{n}$ تكون محاور التماثل الدورانية أحادية وثنائية وثلاثية ورباعية وسداسية، وتكون هي نفسها في حالة الشبكة ثلاثية الأبعاد.

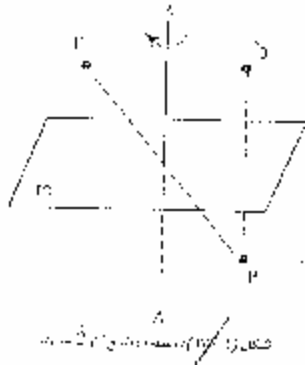
د - عمليات دوران انقلابية Roto - Inversion، تتم بالدوران حول محور بزواوية $f = \frac{2p}{n}$ حيث $(n = 1, 2, 3, 4, 6)$ ثم يتبعها انقلاب حول نقطة شبكية يمر بها المحور ويعبر عن محاور الدوران الانقلابية بالأرقام: $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$. ويوضح الشكل (١-١٧) أن عملية الانعكاس m تكافئ عملية الدوران 180° متبوعة بعملية انقلاب $\bar{1}$ عند نقطة تلاقي مستوى التماثل m بمحور التماثل 2 أي أن نقطة الشبكة P تكافئ النقطة P' بمستوى التماثل m وتكافئها أيضا بالدوران 180° حول المحور AA' لتصبح عند P' ثم بالانقلاب حول المركز I . وهكذا يتضح أن لدينا عشرة عناصر فقط لتحديد التماثل البلوري هي:

محاور الدوران: $\bar{6}, \bar{4}, \bar{3}, \bar{2}, \bar{1}$

ومحاور الدوران الانقلابية: $\bar{6}, \bar{4}, \bar{3}, \bar{2}, \bar{1}$

وتتميز كل من خلايا الوحدة في شبكات برافيه الأربع عشرة بوجود

واحد أو أكثر من هذه العناصر.



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 عدداً من أنواع الارتباط الذري يسود أكثر من غيره ويؤدي إلى ظهور مجموعات من المواد ذات الخصائص المتشابهة.

ويمكن تصنيف الجوامد البلورية تبعاً لطبيعة الروابط الذرية على الأنواع الآتية:

(أ) البلورات الأيونية Ionic Crystals:

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 أيضاً تنشأ نتيجة لتداخل السحب الإلكترونية (أو القشرات الأيونية). وتحدد قوتا التجاذب والتنافر بين أيونين بعد كل أيون عن الآخر والشكل النهائي الذي تترتب عليه الأيونات في البلورة.

(ب) البلورات التساهمية Covalent Crystals:

ومن أمثلتها الألماس، وفيها تشترك الإلكترونات في الذرات المتجاورة وتستوفي الأغلفة الخارجية لها العدد اللازم من الإلكترونات، ويتحقق بذلك تركيب إلكتروني مستقر. وتفضل ذرات الكربون ($1s^2 2s^2 2p^2$) في بلورة الألماس أن تتحد مع بعضها بواسطة أربع روابط تميل كل منها على الأخرى بالزاوية الهرمية الثلاثية ومقدارها $108^\circ 54'$ بمعنى أن ذرة الكربون تتوسط هرمًا ثلاثيًا، وتقع الذرات الأربع المتصلة بها كأقرب جيران عند رءوس الهرم، وتصبح بذلك جميع ذرات الكربون وكأن بغلافها الخارجي ثماني إلكترونات

وهذا وضع مستقر تنشأ عنه قوى ترابط غاية في القوة، وإن كان الرص في تركيب الألماس متباعداً 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.

ج) البلورات الفلزية **Metallic Crystals**:

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. ويعزي 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 الإلكترونية الطليقة، وينشأ عن ذلك قوى تجاذب تحقق الترابط بين ذرات الفلز، وتتميز الرابطة الفلزية بين الأيونات والسحابة الإلكترونية المحيطة بها داخل البلورة بأنها مطاطة Flexible نظراً لعدم وجود ربط مباشر بين الذرات وبعضها كما في حالة البلورات الأيونية والتساهمية.

د) البلورات الجزيئية **Molecular Crystals**:

ومن أمثلتها الشمع وبعض المركبات العضوية، وتتميز بترابط 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 أقر ما يمكن مقارنة بالشحنات المتماثلة فيكون الجذب أكبر قليلاً من التنافر.

هـ) البلورات ذات الرابطة الهيدروجينية Hydrogen – Bonded Crystals:

ومن أمثلتها بلورات الثلج، وفيها تحدث الرابطة الهيدروجينية تحت ظروف معينة بين الذرات كبيرة السالبة الكهربائية، ويعتقد أنها أيونية في طبيعتها، إلا أنها أضعف كثيراً وجزئياتها ذات قطبية Polarity قوية ففي جزئ الماء تتكون رابطة تساهمية قوية بين ذرة الأكسجين 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 الأكسجين وشحنة موجبة مكافئة على كل من ذرتي الهيدروجين وهكذا تتجذب جزيئات الماء إلى بعضها نتيجة تجاذب ثنائيات القطب الكهربائية وتتكون بلورة الثلج.

إنماء البلورات Crystal Growth:

يتم تحضير البلورات عادة بالتبريد البطيء للمادة السائلة أو المنصهرة ويمكن تحضير البلورة الأحادية بعدة طرق، نذكر منها:

✓ طريقة الإنماء من المصهور Growing From The Melt:

يتم صهر المادة الصلبة في وعاء ثابت داخل فرن، ثم نخمس بذرة Seed أي بلورة صغيرة جداً بحيث تلامس طرف المصهور ثم نديرها ونسحبها في آن واحد إلى أعلى ببطء شديد بواسطة محرك بطيء سرعته في حدود عدة سنتيمترات في اليوم ويؤدي هذا السحب والتدوير إلى ترتيب ذرات المصهور عند تجمدها على البذرة ونموها على هيئة بلورة أحادية كبيرة الحجم لها نفس اتجاهات البذرة وتتم عملية الإنماء في وجود غاز حامل ليمنع تأكسد المادة.

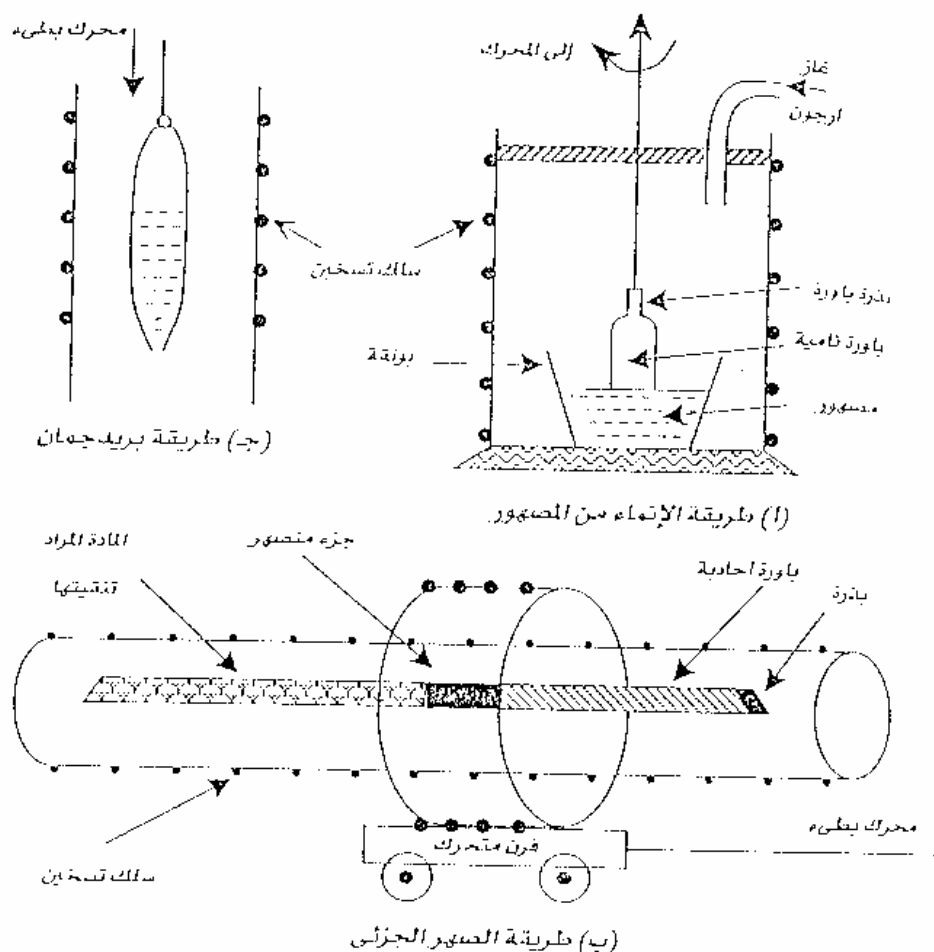
✓ طريقة الصهر الجزئي Zone Melting Method:

تستخدم هذه الطريقة لتحضير بلورة وحيدة من مادة عديدة البلورات كما تستخدم لتنقية المادة المتبلورة من الشوائب الموجودة بها، توضع المادة الصلبة عديدة البلورات في أنبوبة من الجرافيت حولها ملف تسخين يرفع درجة الحرارة إلى درجة أقل قليلاً من نقطة انصهار المادة. وتوضع عند طرف المادة بذرة البلورة المراد الإنماء عليها، ثم بواسطة ملف تسخين قصير (فرن صغير) يمكن رفع درجة الحرارة حتى تنصهر المادة في منطقة صغيرة عند البذرة وعندئذ بتحريك الفرن الصغير ببطء شديد من ناحية البذرة، مبتعدين عن المنطقة التي انصهرت فتصهر المنطقة التي تليها وتتجمد المنطقة الأولى ببطء وتتاح الفرصة للذرات لكي تتجمد عند اتصال المادة بالبذرة بنفس الترتيب المنتظم لها، وعند اكتمال تحرك الفرن الصغير عبر الأنبوبة تكون لدينا مادة على درجة عالية من التبلور ويمكن تمرير الملف مرة أخرى للحصول على درجة أعلى من التبلور، ونحصل في النهاية على بلورة أحادية من المادة، أيضاً يمكن أن تؤدي هذه العملية التكرارية إلى توزيع الشوائب داخل البلورة أو تنقيتها منها، إذ أن المنطقة المنصهرة أثناء حركتها تسحب معها الشوائب إلى الطرف البعيد.

✓ طريقة بريدجمان Bridgman Method:

يتم صهر المادة في وعاء مناسب مسحوب بشكل مخروطي عند طرفه ويستخدم محرك بطيء لإنزال الوعاء ببطء شديد من منطقة الحرارة العالية، بحيث يصل طرفه المخروطي إلى المنطقة الأبرد أولاً فتتكون بذرة البلورة في طرف المخروط وتكون بمثابة نواة تتجمع عليها الذرات تدريجياً مع استمرار هبوط الإناء إلى أن تتكون في النهاية مادة متبلورة وبطبيعة الحال تراعى بعض الاحتياطات الضرورية، إذ يجب أن يختار الوعاء بحيث تكون درجة انصهاره أعلى بكثير من درجة انصهار المادة الصلبة حتى لا تتسرب منه شوائب إلى

البلورة، كما يجب ألا تكون مادته قابلة للتفاعل مع مادة البلورة. كذلك ينبغي أن تتم عملية الإنماء في الفراغ أو في وجود غاز مناسب. انظر الشكل التالي.



شكل (1) : طرق إنماء البلورات وتثبيتها

تعيين التركيب البلوري:

يمكن التعرف على التركيب البلوري لمادة ما ودراسة الترتيب الذري في الشبكة البلورية أو حتى تصويره باستخدام أشعة ذات طول موجي يقع في حدود المسافة البينية للذرات والتي تصل لبضعة انجسترومات (الأنجستروم $A^\circ = 10^{-10}m$) وأنسب الموجات لهذا الاستخدام هي موجات الأشعة السينية X-Rays والموجات المصاحبة للإلكترونات والنيوترونات والحصول على تفاصيل جيدة للشبكة البلورية يقتضي أن يكون التفاعل بين الموجات والذرات

ضعيفاً لدرجة تسمح بأن تنفذ الموجات لعدة مستويات داخل البلورة، بحيث يتاح لها أن تتداخل تداخلاً بناءً.

قانون براج Bragg's law:

تمكن "براج" من فرض نموذج بسيط للتركيب البلوري يمكن بواسطته معرفة اتجاه حيود الأشعة السينية من البلورة بعد سقوطها عليها، وفي هذا النموذج افترض براج أن المستويات المختلفة التي تتكون من ذرات البلورة يمكن أن تعكس الأشعة السينية ويبين شكل (١-٢٠) الطريقة التي استنتج بها "براج" قانونه على الصورة:

$$2\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

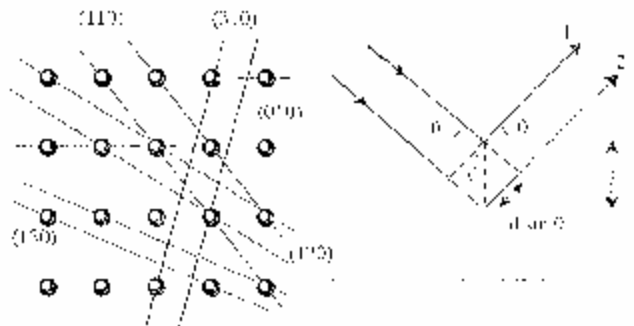
حيث θ زاوية سقوط الأشعة، λ الطول الموجي للأشعة، n عدد صحيح

يسمى "رتبة الانعكاس" d_{hkl} المسافة البينية لمجموعة المستويات (hkl) .

وتجدر الإشارة إلى أن معادلة براج تم استنتاجها على أسس الترتيب الدوري للتركيب البلوري دون اعتبار لنوع الذرات أو ترتيبها في المستويات العاكسة، وهما العاملان المؤثرات فقط في شدة الانعكاسات المناظرة لقيم n المختلفة. أما النتيجة المهمة المباشرة لمعادلة براج فهي أن تكون المتباينة $\lambda \leq 2d_{hkl}$ شرطاً أساسياً لحدوث "انعكاسات براج" Bragg Reflections

وهذا يوضح السبب في عدم ملاءمة الضوء العادي لدراسة التركيب البلوري.

ويفيد تطبيق معادلة براج في إيجاد أبعاد خلية الوحدة للشبيكة البلورية.



رسم يوضح انعكاسات براج في شبكة بلورية ثنائية الأبعاد.

رسم يوضح انعكاسات براج في شبكة بلورية ثلاثية الأبعاد.

(١-٢٠)

مثال: ١ - ٤:

احسب ثابت الشبكة لبلورة مكعبة سقطت عليها أشعة سينية ذات طول موجي 1.54Å انجستروم بزاوية 11.1° فحققت انعكاسات براج ذات الرتبة الأولى من المستويات (110).

الحل:

بتطبيق معادلة براج ينتج أن:

$$d_{nkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} = \frac{1 \times 1.54}{2\sin 11.1} = 4\text{Å}$$

وباستخدام المعادلة:

$$d_{nkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

ينتج أن ثابت الشبكة $a = 4\sqrt{2}$ أنجستروم.

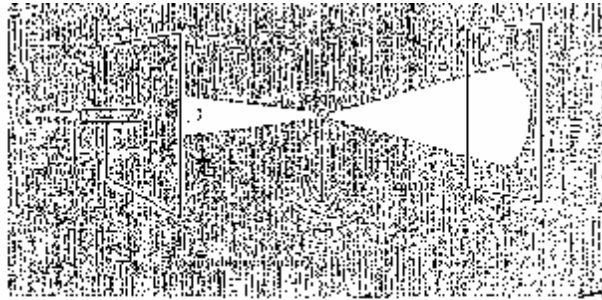
الطرق العملية لتعيين التركيب البلوري:

يستخدم حيود الأشعة بواسطة البلورات لتعيين تركيبها البلوري، وتعتمد الطرق التجريبية المختلفة على تطبيق قانون براج حيث يجب أن يتوافر مدى متصل من قيم λ أو θ ولما كان بالإمكان تعيين الطول الموجي λ للأشعة السينية بطريقة مستقلة وقياس θ مباشرة من تجربة الانعكاس حيث إنها تساوي نصف الزاوية بين الأشعة الساقطة والحائدة كما هو واضح من شكل (١-٢٠) فإنه يمكن تطبيق قانون براج لحساب المسافة العمودية بين مجموعات المستويات المتوازية d_{hkl} ومن ثم يمكن حساب ثوابت الشبكة البلورية بمعرفة الهندسة الفراغية لها.

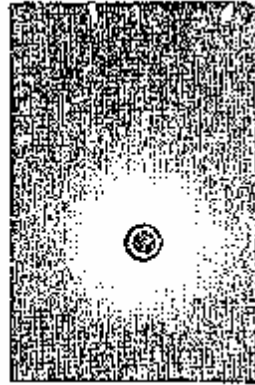
ويمكن تعيين عدد الذرات في خلية الوحدة بمقارنة شدة الانعكاس للمستويات المختلفة باستخدام "ميكروفوتومتر" حيث أن المستويات ذات الكثافة الذرية الكبيرة تعطي شدة انعكاس أكبر.

ويحتاج الأمر بطبيعة الحال إلى ترتيب خاص باستخدام عدة طرق تجريبية نذكر منها الطرق الآتية:

(أ) **طريقة لاو Laue Method:** وفيها تسقط حزمة من الأشعة السينية المستمرة على بلورة أحادية ثابتة. تنتقي البلورة حينئذ الموجات ذات الطول λ التي تسقط بزواوية براج θ_{hkl} التي تحقق تداخلاً بناءً للأشعة المنعكسة من المستويات الذرية ذات المسافة البينية d_{hkl} طبقاً لقانون براج.



شرح الشكل (١-٢٢) هذه الطريقة
التي يتم فيها تسقط حزمة الأشعة السينية المستمرة على بلورة أحادية ثابتة. تنتقي البلورة حينئذ الموجات ذات الطول λ التي تسقط بزواوية براج θ_{hkl} التي تحقق تداخلاً بناءً للأشعة المنعكسة من المستويات الذرية ذات المسافة البينية d_{hkl} طبقاً لقانون براج.

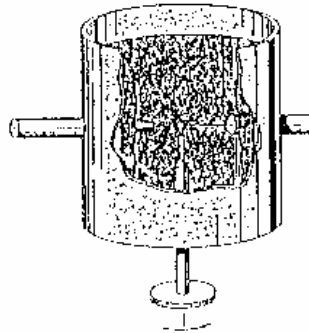


قانون براج $n\lambda = 2d \sin \theta$ (١-٢٢) تقريباً
١-٢٢ (١-٢٢) طريقة لاو لتعيين التركيب البلوري.

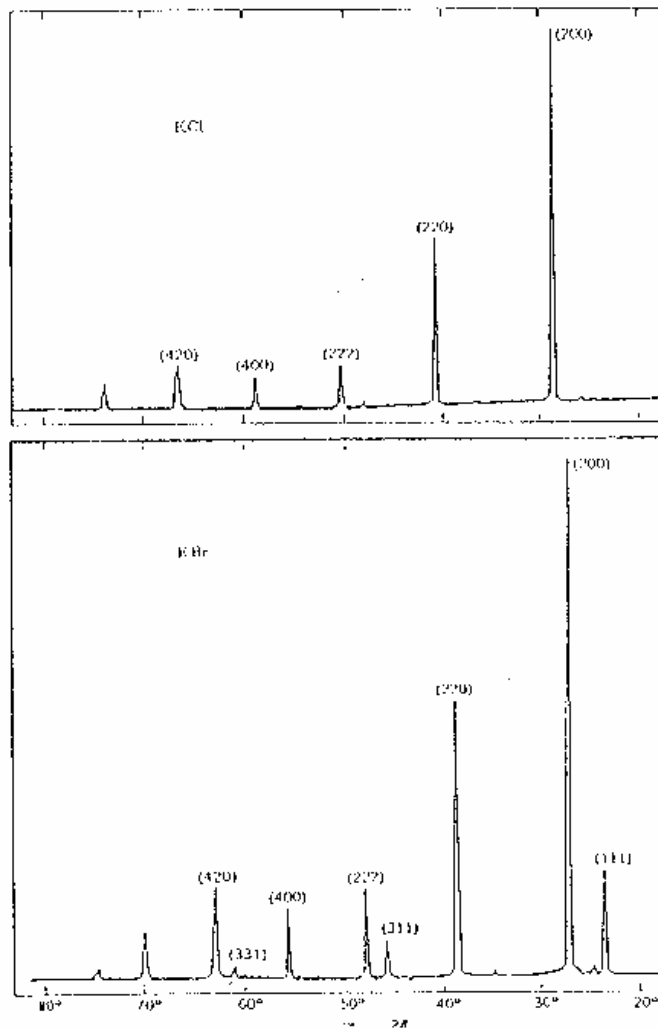
(ب) **طريقة البلورة الدوارة Rotating Crystal Method:** وفيها تسقط أشعة سينية أحادية الطول الموجي على بلورة أحادية أيضاً تدور حول محور ثابت فيها. وبذلك نحصل على مدى متصل من زوايا السقوط θ على المستويات البلورية المختلفة في مسافات البينية، وتتاح الفرصة لتحقيق قانون براج.

يوضح الشكل (١-٢٢) رسماً مبسطاً لهذه الطريقة حيث يأخذ فيلم التصوير شكلاً اسطوانياً محوره يوازي محور الدوران الذي تثبت عليه البلورة وتظهر

انعكاسات براج على الفيلم الحساس في طبقات أفقية. وتستخدم كواشف أخرى غير الفيلم لتعطينا نتائج قابلة للمقارنة الكمية مباشرة، مثال ذلك مقياس الحيود Diffractometer الذي يعطينا نماذج كالمبينة في شكل (١-٢٣) حيث تتضح المقارنة بين نموذجي حيود الأشعة السينية بواسطة كلوريد البوتاسيوم وبروميد البوتاسيوم فكلاهما ينتمي إلى النظام البلوري المكعب متمركز الوجوه.



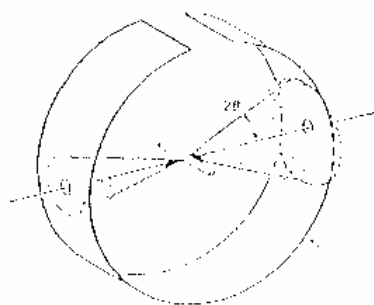
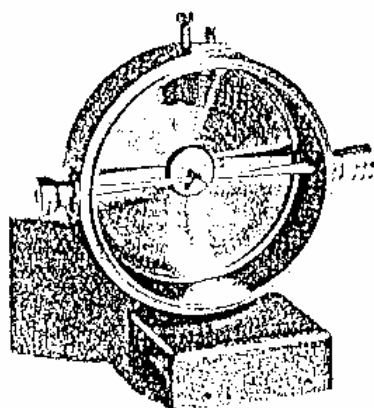
شكل (١ - ٢٢): طريقة البلورة الدوارة



كل من كلوريد البوتاسيوم KCl وبروميد البوتاسيوم KBr

(ج) طريقة المسحوق Powder Method: وتسمى أيضاً طريقة "ديباي وشيرر" Debye – Scherrer وهي مناسبة للدراسات التطبيقية ولا تشترط أن تكون البلورة أحادية، وفيها تسقط حزمة من الأشعة السينية أحادية الطول الموجي على مسحوق مادة متبلورة. ويكون توزيع اتجاهات حبيبات المسحوق في مدى مستمر تقريباً حيث إن كلا منها تعتبر بلورة صغيرة، ويتحقق قانون براج بالنسبة لعدد منها. يوضح شكل (١-٢٤) رسماً مبسطاً لوضع الفيلم الحساس بالنسبة للعينة في هذه الطريقة.

يوضح شكل (١-٢٤) رسماً مبسطاً لوضع الفيلم الحساس بالنسبة للعينة في هذه الطريقة.



شكل (١-٢٤): الفيلم الحساس بالنسبة للعينة في طريقة المسحوق

حيود الإلكترونات والنيوترونات:

يمكن أيضاً استخدام الإلكترونات والنيوترونات لدراسة التركيب البلوري استناداً إلى خاصية الطبيعة المزدوجة للمادة التي يحكمها قانون "دي برولي" de Broglie على الصورة: $\lambda = \frac{h}{p}$. حيث تمثل h ثابت بلانك، و p كمية تحرك الإلكترونات أو البروتون، λ الطول الموجي المصاحب لهما.

وبالنسبة للإلكترونات فإن طول الموجبة المصاحبة لها يتغير بتغيير سرعتها حيث إنها جسيمات مشحونة ونستطيع تغيير سرعتها بتغيير فرق الجهد المسرع لها. أما الطول الموجي للنيوترونات فيصعب التحكم فيه عادة، ويكتفي بانتقاء ما ينتج من المفاعلات بطول موجي مناسب.

ونظراً لأن الإلكترونات لا تنفذ لمسافة طويلة داخل البلورة، فإنها تستخدم أساساً لدراسة الظواهر السطحية، وتكمل ما لم تستطعه الأشعة السينية، في حين تستخدم النيوترونات بصورة رئيسية لدراسة وتحديد الخصائص المغناطيسية للبلورات.

أسئلة وتمارين على الفصل الأول:

س ١: عرف الشبكة البلورية؟

هي الشكل الناتج من ترتيب الذرات أو النقاط المترتبة ترتيباً منتظماً لكامل المادة.

س ٢: ما هو الأساس؟

هو عبارة عن ذرة أو مجموعة ذرات تتواجد في موقع نقطي من نقاط الشبكة.

س ٣: وحدة خلية بلورية MgO كثافة البلورة 3.96 g/cm^3 الوزن الذري — O هو 16 وـ Mg هو 24.31 ما هو حجم وحدة الخلية؟

يعطي حجم وحدة الخلية كما يلي:

$$a^3 = \frac{NW}{\rho N_A} = \frac{2 \times (16 + 24.31)}{3.65 \times 6.02 \times 10^{23}}$$

س ٤: ما هو معامل الربط PF لوحدة خلية من النوع bcc؟

$$PF = \frac{(4/3 \pi r^3)(2)}{a^3} = PF = \frac{(u \pi)(2)(3\sqrt{3})a^3}{(3a^3)(64)} = 0.068 = 68\%$$

الفصل الثاني

التركيب الحقيقي للجوامد Real Structure of Solids:

المقدمة:

ناقشنا في الفصل السابق هندسة التركيب البلوري النموذجي للمادة الصلبة على أساس الترتيب الدوري المنتظم للوحدات البنائية الأساسية في الشبكة البلورية، ولا شك أن هذه الدورية المطردة بانتظام وما ي صاحبها من تماثل مقنن، هما أهم سمات الجوامد البلورية لكن ينبغي أن نعلم أن التركيب البلوري الحقيقي للجوامد لا يبلغ درجة الكمال المطلق الموجود في التركيب النموذجي للبلورات المثالية. فهناك في الواقع دائماً بعض الحيود عن الدورية المطردة في البنية البلورية، حتى وإن كانت البلورة تبدو لنا وكأنها تامة الدورية وكاملة التناسق.

ويعرف هذا الخلل في دورية التركيب البلوري الحقيقي ونمطه المتناسق بأنه عيب بلوري Crystal Defect لأنه يشوه مثالية البلورة وينقص من تمام نظامها واكتمال الترتيب المحكم لنقاط شبكيتها.

والبلورات الموجودة في الطبيعة، أو التي يتم تحضيرها وإنماؤها بطرق تجريبية لا تخلو دائماً من بعض العيوب في توزيع وحداتها البنائية الأساسية (ذراتها أو جزيئاتها)، ويعود ذلك لاعتبارات خاصة بتوازنها الديناميكي الحراري ونتيجة حتمية له.

ودراسة العيوب في البلورات تعتبر من أهم أساسيات فيزياء الجوامد، نظراً لما لها من تأثير كبير على خصائص المادة الكهربائية والضوئية والميكانيكية وغيرها. فخاصية التوصيل في بعض أشباه الموصلات على سبيل المثال، تعزى إلى وجود كميات ضئيلة جداً من ذرات عناصر دخيلة تعرف

بالشوائب Impurities ولقد أصبح التحكم في العيوب داخل البلورات من أهم الآليات التي تعتمد على تقنيات تحضير مواد جديدة ذات خصائص معينة حسب المواصفات المطلوبة.

أنواع العيوب البلورية :Types of Crystal Defects

وتصنف عيوب البلورات عادة إلى عيوب نقطية وخطية وسطحية (أو مستوية) وسوف نتعرف فيما يلي على أنواع هذه العيوب البلورية وبعض الآثار التي تحدثها في خصائص المواد الصلبة.

العيوب النقطية Point Defects

هي حالات الخلل الذي يحدث في نمط التركيب البلوري النموذجي ويتسبب في تشويه منطقة متمركزة محدودة لا تتعدى عدداً قليلاً من خلايا الوحدة في الشبكة البلورية.

وتصنف حالات العيوب النقطية البسيطة إلى الأنواع الآتية:

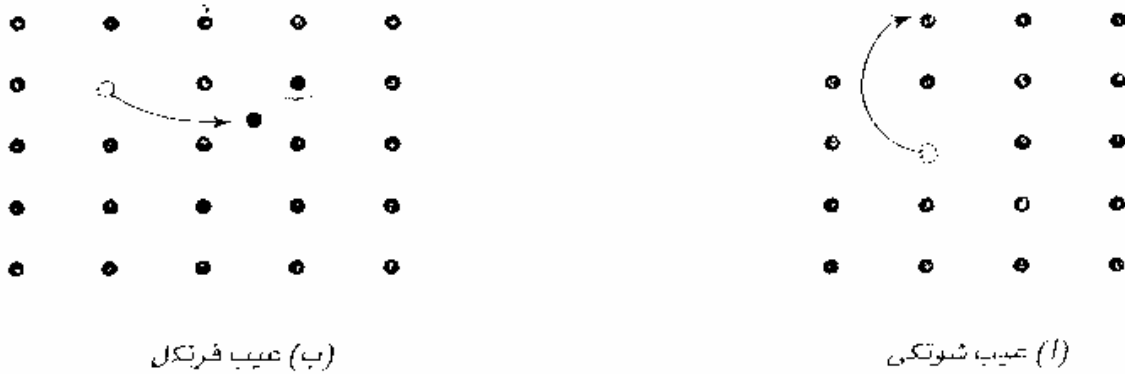
١ - عيب شوتكي Schottky Defect

في هذه الحالة تنتقل بعض الذرات، أو الأيونات من مواقعها الطبيعية في داخل الشبكة إلى مواقع شبكية أخرى على سطح البلورة، تاركة وراءها فراغات Vacancies كما هو موضح في شكل ١-٢ (أ) ويعرف كل "فراغ" خلفته الذرة وراءها باسم "فراغ شوتكي" ولتكوين فراغات شوتكي تحتاج الذرات إلى طاقة كافية للتغلب على القوى التي تربطها بجيرانها والانتقال على مراحل إلى مواقعها الشبكية على السطح.

٢ - عيب فرنكل Frenkel Defect

في هذا النوع من العيوب النقطية تنتقل الذرات من مواقعها الطبيعية في داخل الشبكة إلى مواقع بينية أو خلالية Interstitials داخل الشبكة أيضاً

وهذا يعني أن "عيب فرنكل" عبارة عن الذرة البينية والفراغ الذي خلفته وراءها كما هو موضح في شكل (٢-١).



(ج) الشوائب البديلة والبينية.

شكل (٢-١): العيوب النقطية.

٣ - الشوائب Impurities:

في هذه الحالة يمكن أن تشغل بعض الذرات من عناصر أخرى مواقع الذرات الأصلية في البلورة المضيقة وتسمى عندئذ الشوائب البديلة Substitutional Impurities أو تكون بعض الذرات من عناصر أخرى مقحمة على النمط البلوري الأصلي في مواقع بينية، وتسمى عندئذ الشوائب البينية Interstitial Impurities.

العيوب الخطية Line Defects:

هي حالات الخلل الذي يحدث في نمط التركيب البلوري النموذجي ويؤثر على المواقع الطبيعية للذرات الموجودة في صف كامل داخل البلورة بحيث لا

يكون لها نفس إحداثيات باقي الذرات المماثلة لها. وتعرف هذه العيوب البلورية الخطية أيضاً باسم الانخلاعات Dislocations وهي نوعان أساسيان:

١ - الانخلاع الحافي أو الحدي Edge Dislocation:

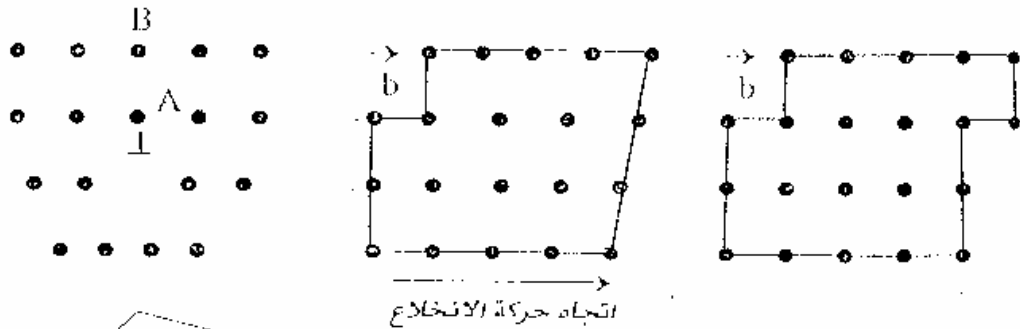
وقد اكتشفه تيلور وأوروان (Taylor & Orowan) عام ١٩٣٤م وهو عبارة عن خط في البلورة ينقص عدد التناسق لجميع الذرات عليه بمقدار الواحد الصحيح عنه في الأجزاء السليمة من البلورة. ويتكون الانخلاع الحافي عندما يكون أحد المستويات البلورية غير مستمر حتى نهاية البلورة وينقطع عند نقطة ما بداخله. ويوضح الشكل ٢-٢ (أ) حالة الانخلاع الحافي الموجب، وفيه يكون نصف مستوى إضافي من الذرات AB مضموراً في الجزء العلوي المضغوط من البلورة وينتهي عند النقطة A التي تمثل في الفراغ صفّاً من الذرات عمودياً على مستوى الورقة، وهذا الصف هو الانخلاع الذي يؤدي إلى تشويه المنطقة المجاورة ويمتد تأثيره لمسافة تقدر بعشرات الأنجسترومات، ولا يمكنه التحرك داخل البلورة إلا في مستوى انزلاقه. أما المتجه \vec{b} الذي يحدد مقدار الانزلاق واتجاهه فيعرف باسم متجه "برجرز" Burgers Vector ويقع في مستوى الانزلاق عمودياً على خط الانخلاع.

وعندما يقع نصف المستوى الإضافي أسفل مستوى الإنزلاق، فإن الانخلاع الحافي يكون سالبا. وفي كلتا الحالتين يكون الانزلاق في بادئ الأمر جزئياً ثم يستمر حتى يخرج الانخلاع من الجهة الأخرى للبلورة التي تعود عندئذ لحالتها التامة من الداخل مع ظهور أثر الانخلاع الحافي على سطحها.

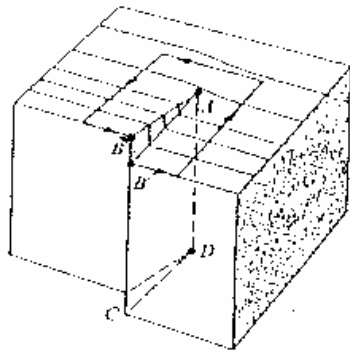
٢ - الانخلاع اللولبي Screw Dislocation:

يحدث هذا النوع من العيوب الخطية عند التأثير على البلورة بقوة قاصة Shear-force تحدث فيها انزلاقاً بالدوران حول خط الانخلاع AD وتحول

المستويات الذرية المتعاقبة إلى مستويات تقع على سطح لولبي. فلو تصورنا على سبيل التبسيط أنه أمكن قطع بلورة تامة بسكين حاد إلى جزئين ثم أعيد الجزءان من جديد بعد إزاحة أحدهما عن موضعه الأصلي بمقدار ذرة واحدة، فإن الشكل الناتج هو نفس الشكل الذي ينشأ من أثر انخلاع بريمي كما هو موضح في شكل ٢-٢ (ب) وهنا يلاحظ أن الانخلاع اللولبي ليس له مستوى انزلاق كما في الانخلاع الحافي، ولذلك يمكنه أن يتحرك في أي اتجاه في البلورة بينما لا يستطيع الانخلاع الحافي التحرك إلا في مستوى انزلاقه أما متجه برجرز للانخلاع اللولبي فإنه يوازي خط الانخلاع وتحدد بدايته ونهايته



(١) الانخلاع الحافي الموجب



شكل (٢-٢) العيوب الخطية

(ب) الانخلاع اللولبي

بالنقطتين B , B' اللتين كانتا منطقتين قبل حدوث الانخلاع.

العيوب السطحية أو المستوية :Surface or Planar Defects

يشترك في تكوين هذا النوع من العيوب ذرات مستوى بلوري كامل، حيث يضطرب التركيب البلوري النموذجي عندما تمتد هذه العيوب في بعدين لتكون سطوحاً داخل البلورة. فسطح البلورة نفسه يعتبر عيباً مستوياً، لأن دورة النمط البلوري تختل عند هذا السطح، ويتضح تأثير ذلك عند دراسة خواص المواد التي على هيئة أغشية رقيقة أو ألياف دقيقة. كذلك تعتبر تخوم (حدود) الحبيبات في المواد عديدة البلورات من العيوب السطحية، حيث لا يكون الانتظام البلوري مستمراً من حبيبة إلى أخرى، ويعتبر الحد الحبيبي الفاصل بينهما مكوناً من عدد من الانخلاعات الحافية المرتبة في بعدين.

نظريات العيوب البلورية:

يستند التفسير العلمي لنشوء العيوب البلورية إلى قواعد الديناميكا الحرارية، حيث يعزي السبب الأساسي في تبلور مادة معينة بتركيب بلوري معين إلى كون الطاقة الحرة (Free Energy (F التي تحقق التوازن الديناميكي الحراري لهذا التركيب أقل منها لأي تركيب آخر، وذلك طبقاً لمعادلة "هلمهولتز" Helmholtz على الصورة:

$$F = E - T S \quad (2-1)$$

حيث T درجة حرارة النظام، و E طاقته الداخلية الكلية، و S الأنتروبيا En-tropy التي تحدد قيمة الفوضى، و شرط تحقيق الحد الأدنى لطاقة هلمهولتز الحرة يستوجب بالضرورة كما يتضح من المعادلة وجود قدر معين من الفوضى، أو العيوب داخل الشبكة البلورية عند جميع درجات الحرارة الأعلى من درجة الصفر المطلق.

تركيز العيوب النقطية وحساب طاقة التكوين:

لنعتبر على سبيل المثال، حالة "عيب شوكتي" ونبدأ بإيجاد أقل طاقة حرة بالنسبة لعدد المواقع الفارغة في الشبكة لتكن E_v الطاقة المطلوبة لانتزاع ذرة من موقعها داخل الشبكة إلى موقع طبيعي آخر على السطح، فتكون الزيادة في الطاقة المصاحبة لتكوين n موقعاً فارغاً هي $n E_v$.

وتحدد الأنتروبيا التركيبية Configurational Entropy عدد الطرق المختلفة W التي يمكن بها توزيع ذرات البلورة على عدد المواقع المتاحة في الشبكة طبقاً لعلاقة بولتزمان:

$$S = k \ln W \quad (2-2)$$

حيث k ثابت بولتزمان.

لكن عدد الطرق التي يمكننا بها انتزاع n ذرة من بلورة تحتوي على N ذرة هو:

$$W = \frac{N(N-1)\dots(N-n+1)}{n!} = \frac{n!}{(N-n)!n!} \quad (2-3)$$

بالتعويض من (2-3) في (2-2) ثم التعويض عن S في (2-1) ينتج أن:

$$F = nE_v - kT \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (2-4)$$

ويمكن تبسيط هذه المعادلة باستخدام تقريب ستيرنج Stirling

Approximation على الصورة:

$$\ln x! \cong x \ln x - x$$

عندما تكون $x \gg 1$ فيكون:

$$\begin{aligned} \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} &\cong (N \ln N - N) - (N-n) \ln (N-n) + (N-n) - (n \ln n - n) \\ &= N \ln N - (-n) \ln (n-n) - n \ln n \end{aligned} \quad (2-5)$$

ويتحدد عدد عيوب شوتكي n من شرط التوازن الديناميكي الحراري عند حجم ثابت حيث تكون F أقل ما يمكن بالنسبة للتغير في n ويكون:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T = E_v - k T \ln \frac{N-n}{n} = 0 \quad (2-6)$$

أو

$$\ln \frac{N-n}{n} = E_v / k T \quad (2-7)$$

وعندما تكون $n \ll N$ فإن هذه النتيجة تعطينا تركيز عيوب شوتكي c بالمعادلة:

$$c = \frac{n}{N} \cong \exp(-E_v / k T) \quad (2-8)$$

وبنفس الطريقة يمكن استنتاج معادلة مماثلة بالنسبة لعيوب فرنكل على الصورة:

$$c = \cong \exp(-E_f / 2k T) \quad (2-9)$$

حيث E_f طاقة تكوين عيب "فرنكل" ويلاحظ ظهور المعامل 2 في علاقة بولتزمان الأسية، لأن عيب فرنكل كما ذكرنا من قبل يتكون من ذرة بينية وفراغ.

وعادة ما تتكون في البلورات الأيونية أزواج من الفراغات الأيونية الموجبة والسالبة وهذا التكوين يجعل البلورة متعادلة كهروستاتيكية في نطاق محدود وتحسب طاقة تكوين كل زوج من معادلة مماثلة للمعادلة (2-9) على الصورة:

$$c = \cong \exp(-E_p / 2k T) \quad (2-10)$$

ويلاحظ من المعادلات الثلاث الأخيرة أن تركيز العيوب النقطية في البلورة يزداد بارتفاع درجة الحرارة. وعند التبريد السريع يتجمد بداخل البلورة عدد كبير من هذه العيوب التي كانت في حالة اتزان ديناميكي حراري عند درجة الحرارة المرتفعة. وتتأثر تبعاً لذلك الخصائص الفيزيائية الحساسة

للتغيرات التركيبية الداخلية. وتؤخذ عادة قياسات المقاومة الكهربائية (ρ) كمقياس لعدد الفراغات المجمدة في الشبكة البلورية نتيجة التبريد المفاجئ وبرسم العلاقة بين $\ln \rho / \rho_0$ مع $\frac{1}{T}$ نحصل على خط مستقيم يعطي ميله المقدار E_v/k ومنه يمكن حساب E_v .

مثال: ٢ - ١:

طاقة تكوين "الفراغ" Vacancy في معظم البلورات تساوي بالتقريب واحد إلكترون فولت. احسب تركيز الفراغات في بلورة نحاس عند درجة حرارة الغرفة وعند درجة حرارة 600 درجة مطلقة.

الحل:

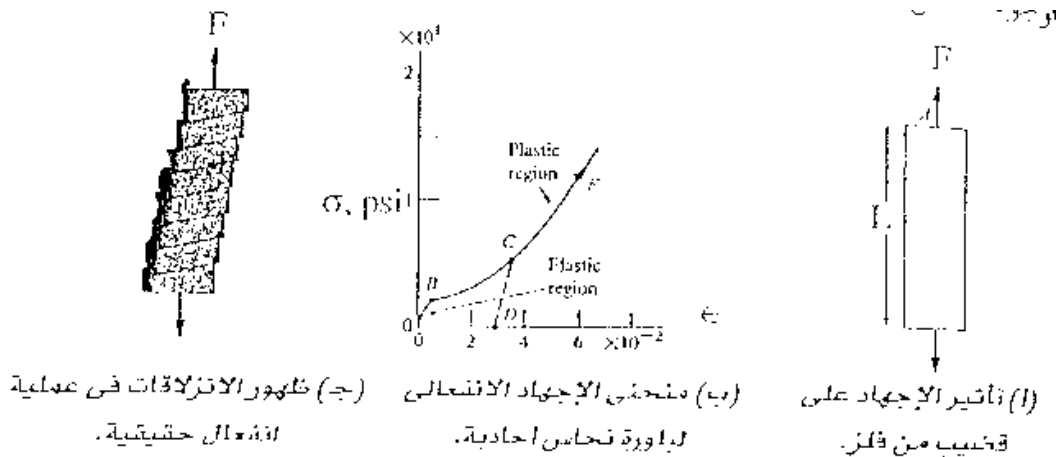
$$c = e^{-E_v/kt} = e^{-\frac{1}{0.025} \text{eV}} \cong 10^{-14} = 1.68 \times 10^{-17}$$

لاحظ الزيادة السريعة لعيوب شوتكي مع ارتفاع درجة الحرارة.

نظرية الانخلاعات:

وجد من حسابات طاقة التكوين لكل من الانخلاع الحافي والانخلاع اللولبي أن لها نفس القيمة، ولذا فإن آليات غير حرارية لابد أن تكون السبب في تكوين مثل هذه الانخلاعات.

من ناحية أخرى، تقدم نظرية الانخلاعات سبباً معقولاً لتفسير الخواص الميكانيكية للجوامد المتبلورة. فقد وجد على سبيل المثال، أن التقديرات النظرية لحد المرونة في البلورات المثالية أكبر ألف أو عشرة آلاف مرة من أقل التقديرات العملية كذلك لوحظ أن الفلزات تبدي ميلاً كبيراً نحو التدفق اللدن Plastic Flow الذي يخلف انفعالا مستديماً (لا يخضع لقانون هوك) كما أن التشويه اللدن Plastic Deformation في بلورات عديدة يحدث عن طريق الانزلاق Slip عند مستويات واتجاهات محددة (شكل ٢-٣) وقد أمكن تفسير هذه الظواهر الميكانيكية للبلورات بدلالة الانخلاعات الموجودة داخل البلورة.



السبائك الفلزية Metallic Alloys:

تتكون السبائك الفلزية من اتحاد عنصرين أو أكثر من العناصر الكيميائية، وتحفظ بسماتها الفلزية لاحتوائها على فلز واحد على الأقل من بين العناصر المكونة لها.

وفي معظم الأحيان يتم إنتاج السبائك بتبريد مصهور عناصرها مع بعضها البعض لتتجمد طبقاً لمنحنيات اتزان معروفة. وفي بعض الأحيان يتم تحضير السبائك عن طريق خاصية التغلغل المتبادل للعناصر في الحالة الصلبة عند درجات حرارة قريبة من درجة الانصهار كذلك وحد حديثاً أن بعض السبائك يمكن تحضيرها بوسائل ميكانيكية عن طريق التأثير على مساحيق المواد بإجهادات عالية لأزمنة مختلفة.

وتكون السبيكة متجانسة إذا امتزجت مكوناتها في الحالة الصلبة امتزاجاً كاملاً في طور وحيد Single Phase مميز فيزيائياً.

المحاليل الصلبة Solid Solutions:

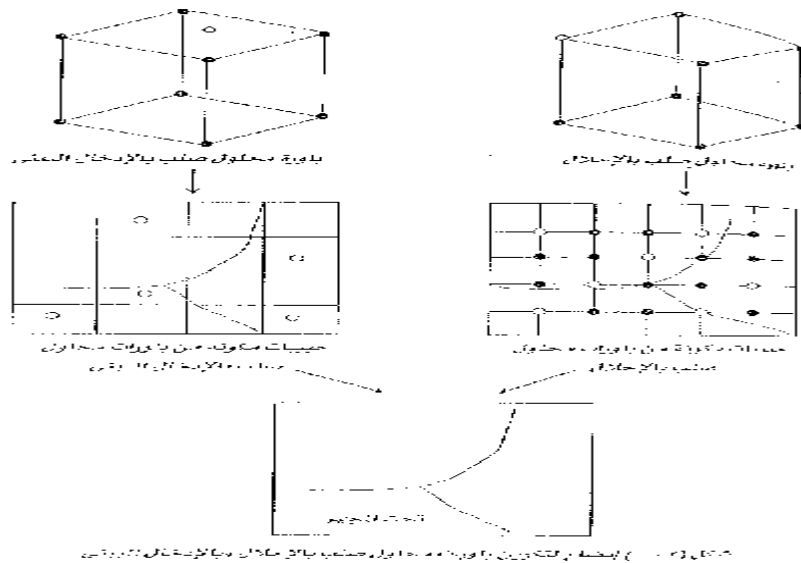
تعتبر المحاليل الصلبة نموذجاً للسبائك المتجانسة التي تستخدم كثيراً في التطبيقات الصناعية. وفي المحاليل الصلبة الثنائية Binary تتكون الشبكة البلورية من ذرات العنصرين المكونين لها: إما بالإحلال عن طريق استبدال

كلي أو جزئي لذرات العنصر المذيب بذرات العنصر المذاب التي تكون بمثابة شوائب بديلة وإما عن طريق إدخال ذرات المذاب وإقحامها على النمط البلوري للمذيب في مواقع بينية.

وفي كلتا الحالتين لا تظهر فروق في بناء الشبكة البلورية تحت المجهر، على نحو ما هو موضح في شكل (٢-٦).

وتعتمد قابلية ذوبان العنصرين في بعضهما لتكوين محلول صلب على عدة عوامل حددها هيوم وروذري Hume & Rothery وآخرون في قواعد إرشادية عامة يمكن إيجازها فيما يلي:

١- ينبغي أن تكون ذرات كل من المذيب والمذاب متقاربة في الحجم، بحيث لا يزيد الفرق في قطر الذرات عن 15% على سبيل المثال، يتوفر هذا الشرط في سبائك النحاس (2.55\AA) والزنك (2.66\AA) حيث يذوب الثاني في الأول مكوناً محلولاً صلباً حتى تصل نسبة التكوين الذرية إلى 38% زنك. أما بالنسبة لنظام $\text{Cu} (2.55\text{\AA}) - \text{Cd} (2.97\text{\AA})$ ، فإن فارق الحجم لا يساعد على تكوين محلول صلب إلا بنسب قليلة تصل فقط إلى 1.7% من الكاديوم الذي يذوب في النحاس.



- ٢- يجب أن يكون لكل من المذيب والمذاب نفس التركي البلوري كما هو الحال مع الذهب والفضة، فكل منهما تركيب بلوري مكعب متمركز الأوجه (fcc).
- ٣- يجب أن يكون لكل من المذيب والمذاب نفس الخصائص الكهروكيميائية فالمحاليل الصلبة لا تتكون إذا كان هناك ميل شديد لتكوين مركب كيميائي له خواص كيميائية محددة. على سبيل المثال، عنصر الفضة الموجب كهربياً وعنصر البروم السالب كهربياً يكونان مركباً كيميائياً وليس محلولاً صلباً.
- ٤- الأسهل أن يذوب فلز ذو تكافؤ أعلى في آخر ذي تكافؤ أقل، وليس العكس على سبيل المثال، يذوب الألومنيوم في النحاس بسهولة أكبر من إذابة النحاس في الألومنيوم، حيث يتضح في الحالة الأولى سهولة انفصال إلكترونات الألومنيوم الزائدة عن ذراتها لتكيف نفسها في الشبكة. أما عند إذابة النحاس في الألومنيوم فسوف يكون هناك نقص في إلكترونات التكافؤ عند مواضع النحاس، والإلكترونات التي تميل لمعادلة هذا النقص لديها طاقة عالية.
- ٥- لفت هيوم رودري الانتباه لأول مرة إلى أهمية متوسط عدد إلكترونات التوصيل لكل ذرة، وتأثير ذلك على التغيرات التركيبية وتكوين مركبات فلزية بدلاً من محاليل صلبة.
- ٦- يجب أن يتساوى أو يتقارب تردد ذرات المذيب مع تردد المذاب وبالرغم من أن هذه القواعد الاسترشادية ضرورية إلا أنها ليست كافية في حد ذاتها للحكم على قابلية ذوبان عنصر ما في عنصر آخر، وهي لا تغني في جميع الأحوال عن المحاولة التجريبية لدراسة وتحليل منحنيات الاتزان

(الطور) في كل الظروف الممكنة من الضغط ودرجة الحرارة ونسب الإذابة.

منحنيات الطور Phase Diagrams:

تسمى العلاقة بين درجة تركيز المذاب B في المذيب A عند درجات حرارة مختلفة T بمنحنى الطور لنظام السبيكة A-B ويسمى أيضاً "منحنى الاتزان" Equilibrium Diagram أبسط أنواع منحنيات الطور عندما يكون الذوبان تاماً بين عنصرين A, B, كما في حالة النحاس والنيكل.

أعلى منحنى السيولة تكون السبيكة في طول محلول سائل (منصهر) متجانس (L) وأسفل منحنى التجميد تكون السبيكة في طور محلول صلب متجانس (α)، وفي المنطقة بين منحنى السيولة ومنحنى التجمد تتكون السبيكة من طورين مختلفين: سائل وجامد موجودين في حالة اتزان مع بعضهما $(L + \alpha)$.

لتعيين تركيب كل من طورى شبيكة ما ذات تركيز c فيما بين خطي السيولة والتجمد عند درجة حرارة T، نرسم خط الربط Tie Line الأفقي الذي يقطع خطي السيولة والتجمد في نقطتي o و m على الترتيب، فيكون المسقط على محور التركيز هو تركيب الطور السائل C_L و تركيب الطور الجامد C_α .

ولتعيين الوزن النسبي للطورين نستخدم قاعدة الرافعة Lever Rule

فيكون:

$$100 \times \frac{C_\alpha - C}{C_\alpha - C_1} = 100 \times \frac{mn}{mo} = \text{النسبة المئوية للطور السائل في السبيكة}$$

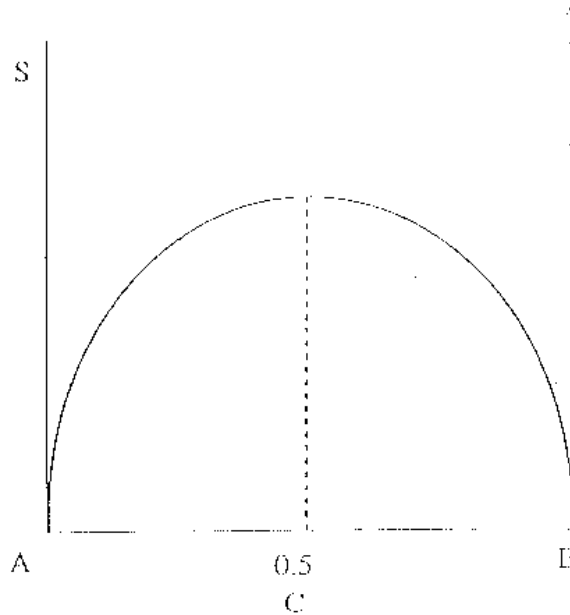
$$100 \times \frac{C_\alpha - C}{C_\alpha - C_1} = 100 \times \frac{no}{mo} = \text{النسبة المئوية لطور المحلول الصلب في السبيكة}$$

ويعطي الوزن النسبي للطورين من العلاقة:

$$\frac{L}{\alpha} = \frac{C_\alpha - C}{C_\alpha - C_1}$$

وذلك باعتبار حفظ الكتلة:

من ناحية أخرى، يلاحظ من منحنى الطور أن أية سبيكة ذات تركيب ثابت لا تنصهر عند درجة حرارة ثابتة، وإنما يحدث الانصهار في مدى بضع درجات حرارة وهو غير ما يحدث بالنسبة للفلزات النقية والمركبات الفلزية التي تنصهر أو تتجمد عند درجة حرارة محددة تماماً، وهذا يتضح جلياً في منحنى الطور، حيث يلتقي خط السيولة والتجمد في نهايتهما عند نقطة تمثل درجة انصهار واحدة T_A أو T_B لكل من الفلزين A و B على الترتيب.



شكل (2 - 8): تغير انتمروبيد المزج لمحلول صلب بالإحلال مع تغير التركيز C

منحنى الإذابة لمحلول صلب طبقاً للمعادلة (17 - 2)

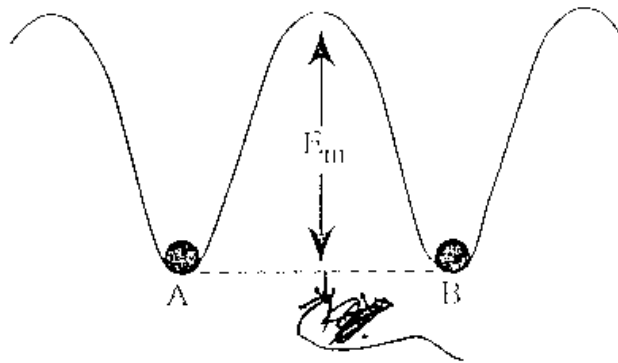
نظرية الانتشار في الجوامد Theory of Diffusion in Solids:

عندما يكون تركيز الذرات في عينة ما غير منتظم بسبب وجود نوع أو أكثر من العيوب البلورية فإن الذرات تنتقل من منطقة التركيز الأعلى إلى منطقة التركيز الأقل وتستمر هذه العملية إلى أن يصبح توزيع الذرات منتظماً في العينة كلها، بعد فترة زمنية قد تطول أو تقصر. وهذه الظاهرة التي تسمى "الانتشار الذري Atomic Diffusion ذات أهمية عظيمة في تطوير نظرية الجوامد، كما أنها الأساس لتقنية استحداث مواد جديدة على سبيل المثال، يؤدي انتشار ذرات الكربون وبعض العناصر الأخرى في الحديد إلى تقسيته بدرجات متفاوتة. وفي صناعة الترانزستورات يتم التحكم في حقن وانتشار الشوائب المانحة Donors والمستقبلة Acceptors في أشباه الموصلات بطرق مناسبة. ولما كانت ذرات المادة عند درجات الحرارة الأعلى من درجة الصفر المطلق تتذبذب حول مواضع اتزانها، فإنه يحدث أن تقفز الذرة فوق حاجز الطاقة عندما تتحصل على طاقة إضافية كافية، وتكون عملية الانتشار بذلك عبارة عن محصلة جميع القفزات Jumps الذرية التي تحدث داخل البلورة خلال فترة زمنية طويلة مقارنة بالزمن المميز للذبذبات الحرارية، ولذا فإن دراسة عملية الانتشار في الجوامد يجب أن تتم على أساس إحصائي حيث توصف عملية قفز الذرات من موقع إلى آخر داخل الشبكة البلورية في ضوء خصائص حركتها التذبذبية حول مواضع اتزانها. فعند تردد تذبذبي V_0 يكون عدد المرات التي ترتطم الذرة فيها بحاجز الطاقة E_m في الثانية هو V_0 ويكون احتمال إفلاتها من موقعها في كل مرة أو محاولة للعبور مساوياً عامل بولتزمان $e^{-E/kT}$ ومن ثم يكون "تردد القفز" Jump Frequency للذرة هو:

$$v = v_0 e^{-E_m/kT} \quad (2-18)$$

ويوضح شكل (٢-٩) أبسط نموذج لحركة جسيم في منحني طاقة جهد ثابتة E_m ، ويمثل A و B موضعي اتزان ذرتين بينيتين متجاورتين في شبكة بلورية.

ويعتبر قانونا "فيك" الأول والثاني أساس تفسير ظاهرة الانتشار في الجوامد.



شكل (٢-٩): حاجز الطاقة بين ذرتين بينيتين متجاورتين في شبكة بلورية

قانون فيك الأول للانتشار :Fick's First Law of Diffusion

اعتبر قضيباً من مادة بلورية يتغير فيها بانتظام تركيز نوع معين من الذرات ولتكن مساحة مقطع القضيب تساوي الوحدة. نفترض أيضاً أن تركيز الذرات عند مستويين متجاورين ١ و ٢ عموديين على اتجاه الانتشار X هو c_1 و c_2 على الترتيب، حيث $c_1 > c_2$.

المطلوب الآن هو حساب معدل انسياب الذرات عبر مستوى ثالث B موازي للمستويين ١ و ٢ وفي منتصف المسافة a بينهما.

حيث إن الذرات التي تكتسب طاقة كافية لاجتياز حاجز الطاقة تقفز بطريقة عشوائية في جميع الاتجاهات، فإننا سنعتبر حالة القفز إلى اليمين وإلى اليسار فقط.

ويكون عدد الذرات التي تعبر المستوى B إلى اليمين n_1 أكبر من تلك التي تعبره إلى اليسار n_2 نظراً لأن $c_1 > c_2$ ومن ثم تكون هناك محصلة للانتشار Net Diffusion في اتجاه اليمين أي في عكس اتجاه "ميل" التركيز Concentration Gradient $\frac{c_1 - c_2}{a}$ حيث a المسافة بين المستويين ١، ٢.

وإذا كان تردد القفز للذرات هو v فإن تيار الانتشار إلى اليمين يعطي من العلاقة:

$$J = \frac{1}{2} n_1 v - \frac{1}{2} n_2 v \quad (2-19)$$

وبالتعويض عن $n_2 = c_2 a$, $n_1 = c_1 a$ فإنه يمكن استنتاج قانون "فيك" الأول للانتشار على الصورة:

$$J = \frac{1}{2} v a^2 \frac{\partial c}{\partial x} = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2-20)$$

حيث يعطي ثابت التناسب D ويسمى "ثابت الانتشار" أو "معامل الانتشار" بالمعادلة:

$$D = \frac{1}{2} v a^2 \quad (2-21)$$

وبالأخذ في الاعتبار أن القفز العشوائي للذرات يحدث بالفعل في ثلاثة أبعاد فإن الذرة التي تعبر B تستغرق فقط $\frac{1}{6}$ الزمن، ولذا يجب استبدال المعادلة (2-20) بالمعادلة (2-22).

$$D = \frac{1}{6} v a^2 \quad (2-22)$$

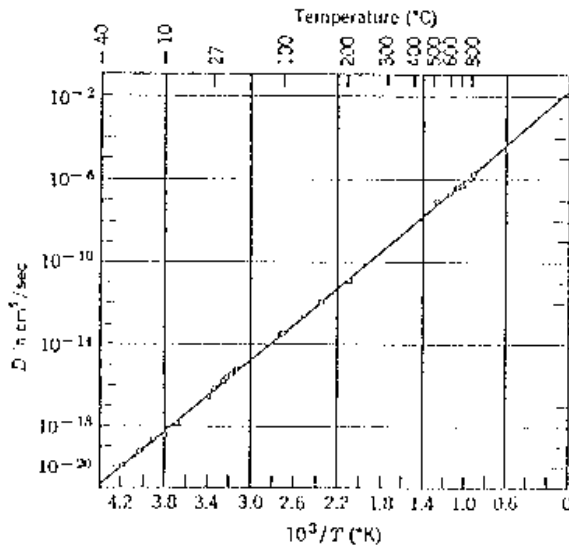
وتقع القيمة العددية لثابت الانتشار D في الفلزات وأشباه الموصلات عند درجة حرارة الغرفة في الحدود من 10^{-20} إلى $10^{-50} \text{ m}^2/\text{s}$ ويعزي هذا الفرق

الهائل إلى الفرق في معدل القفز v حيث إن المسافة البينية a لا تتغير كثيراً في هذه المواد. فإذا عوضنا في المعادلة (2-22) عن قيمتي $D = 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ ، $a = 3\text{Å}$ نجد أن تردد القفز v يساوي 10^{27} s^{-1} تقريباً للفلزات، بينما نحصل على قيمة $v = 10^{-30} \text{ s}^{-1}$ عند التعويض بقيمة $D = 10^{-50} \text{ m}^2/\text{s}$ أي أن الذرة تقفز مرة واحدة كل 10^{27} سنة.

وقد أوضحت التجارب أن معامل الانتشار يزداد بسرعة مع ارتفاع درجة الحرارة طبقاً للمعادلة:

$$D = D_0 e^{-E_d/kT} \quad (2-23)$$

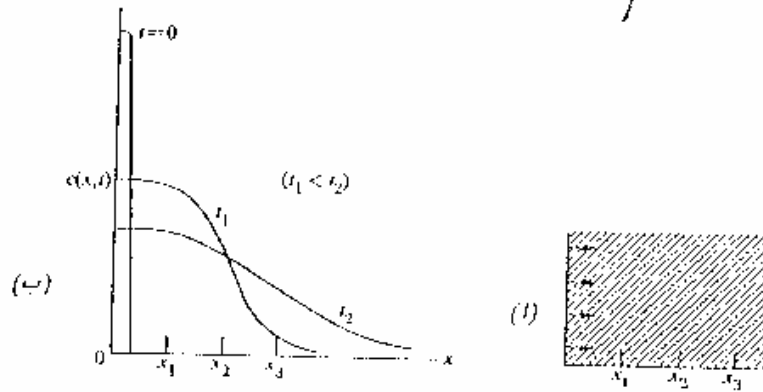
حيث D_0 ثابت لا يعتمد على درجة الحرارة E_d طاقة تنشيط عملية الانتشار. يوضح شكل (2-11) التمثيل البياني للعلاقة (2-23) بالنسبة لانتشار الكربون في الحديد تجريبياً، حيث نجد أن $E_d = 0.87 \text{ eV}$ ، $D_0 = 0.02 \text{ cm}^2/\text{s}$.



شكل (2-11):
معامل انتشار
الكربون في الحديد

قانون "فيك" الثاني للانتشار Fick's Second Law of Diffusion:

يطبق قانون "فيك" الأول للانتشار عندما يكون ميل التركيز ثابتاً أثناء الانتشار أي في حالة التدفق المنتظم Steady State Flow والواقع أن قيمة التركيز عند أية نقطة داخل البلورة الحقيقة تتغير مع الزمن أثناء الانتشار. ويعالج قانون "فيك" الثاني موضوع إدخال الزمن كمتغير في معادلة الانتشار. فإذا اعتبرنا ترسيب غشاء رقيق من ذرات مادة قابلة للانتشار عند أحد طرفي قضيب من فلز معين، وقمنا برصد تركيز الذرات المذابة عند أعماق مختلفة X_1, X_2, X_3, \dots إلخ. بعد السماح بوقت كاف لحدوث الانتشار، فإنه يمكن رسم العلاقة بين دقات الانتشار كدالة في الزمن والمسافة $c(x,t)$ كما هو موضح بالشكل (٢-١٢).



شكل (٢-١٢) انتشار الذرات في قضيب من مادة فلزية.

والمعادلة التي تصف هذه التجربة يمكن استنباطها بالتعويض عن تيار

الانتشار من قانون "فيك" الأول (2-20) في معادلة الاستمرار:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 \quad (2-24)$$

فنحصل على المعادلة:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2-25)$$

وهو قانون "فيك" الثاني للانتشار في بعد واحد، ويمكن تعميمه في ثلاثة أبعاد ليكتب على الصورة:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (2-26)$$

حيث D لا يعتمد على x ومن ثم لا يعتمد على c وحل المعادلة تحت الشروط الحدية للتجربة هو:

$$c(x, t) = \frac{A}{t^{1/2}} e^{-(x^2/4Dt)} \quad (2-27)$$

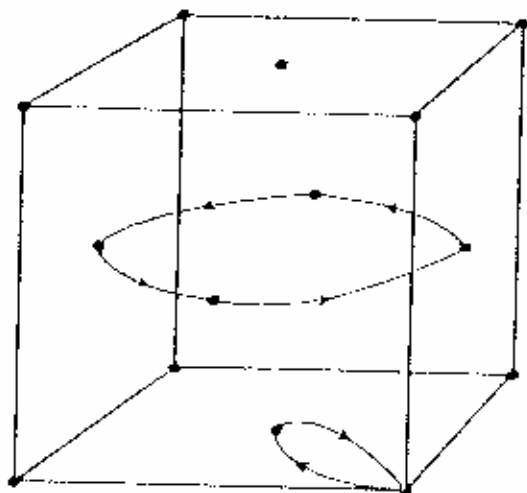
آلية الانتشار الذري Mechanism of Atomic Diffusion:

هناك في الواقع عدة آليات مختلفة يمكن أن تؤدي إلى انتشار الذرات في الشبكة البلورية. فإذا كان هناك عدد كاف من الذرات البينية، فإن الانتشار يحدث بطريقة القفز بين المواقع الشبكية البينية في عكس ميل التركيز ويحدث هذا النوع من الانتشار للذرات البينية عندما يكون الحجم الذري لها صغيراً بالنسبة لحجم ذرات المادة المضيفة. مثال ذلك حالة انتشار الكربون في بلورة حديد، حيث إن حجم ذرة الكربون يساوي 0.6 فقط من حجم ذرة الحديد، مما يسهل الانتشار عن طريق القفزات البينية.

أما في حالة الشوائب البديلة التي تشغل مواقع بلورية بالإحلال فإن الانتشار يمكن أن يتم عن طريق تبادل الذرات المتعاقب للأماكن التي تشغلها في الشبكة البلورية ويحدث التبادل المباشر على شكل حلقة بين ذرتين أو أكثر، فقد أوضحت دراسات "زينر" Zener أن طاقة تنشيط الانتشار المصاحبة لآلية التبادل المباشر بين أربع ذرات في بلورة النحاس تساوي 40% فقط من تلك التي تصاحب التبادل البسيط بين ذرتين متجاورتين. انظر شكل (٢-١٣).

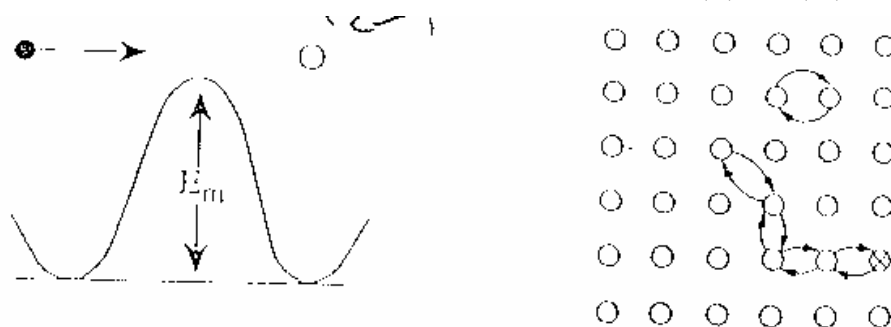
أيضاً يمكن أن يتم الانتشار عن طريق هجرة الفراغات Vacancies عندما تنتقل الذرات تباعاً لتملأ الفراغ، وتنتشر الفراغات تبعاً لذلك في الاتجاه

المعكس ويوضح شكل (٢-١٤) هذه الآلية حيث يفترض أن ذرة ما يمكن أن تقفز إلى موقع مجاور في الشبكة البلورية عندما يكون هذا الموقع فارغاً.



شكل (٢-١٣): يوضح
آلية الانتشار التبادلي
المباشر بين ذرتين مجاورتين
أربع ذرات

وتتوقف آلية الانتشار في أية مادة على التركيب البلوري لها، وكذلك على نوع الذرات المكونة لها. ففي حالة الفلزات النقية تكون الذرات المنتشرة من نفس نوع ذرات المذيب ويسمى هذا النوع عندئذ بـ "الانتشار الذاتي" - Self Diffusion ويتم عن طريق الفراغات. أما في حالة المحاليل الصلبة المكونة من ذرات عنصرين A, B فإن نوع آلية الانتشار يعتمد على طبيعة المحلول الصلب، فإذا كان المحلول بالإحلال تكون أحجام الذرات A, B متقاربة كما هو الحال في المحلول الصلب Cu - Zn ولذا يسهل الانتشار التبادلي وإذا كان المحلول به شوائب بينية صغيرة الحجم الذري، فإن الانتشار يكون بالقفز بين المواقع الشبكية البينية.



أسئلة وتمارين على الفصل الثاني:

س ١: ما هي السبائك وما هي طرق تحضيرها؟
السبائك هي خلط أو اتحاد عنصرين أو أكثر من العناصر الكيميائية.
طرق تحضيرها:

- ١- تبريد المصهور.
- ٢- تبريد بطيء بعد التسخين لدرجة قريبة من درجة الانصهار.
- ٣- الضغط العالي للمسحوق.

س٢: ما هي تكوين المحاليل الصلبة؟

١- الإحلال باستبدال ذرات المذيب بذرات المذاب.

٢- إدخال ذرات المذاب في مواقع بينية.

س٣: الطاقة اللازمة لإزالة زوج من كلوريد الصوديوم هي 2 eV وكان عدد

أيونات NaCl في 1 m^3 هو 10^{28} أوجد عدد الفراغات المتكونة لوحدة الحجم؟

$$C = \frac{n}{N} = \exp \frac{-E_p}{2kT}$$

$$n = N \exp \frac{-E_p}{2kT} \Rightarrow n = 10^{28} \exp \frac{-2}{2(8.63 \times 10^{-5}) 300}$$

$$n = 1.68 \times 10^{11}$$

س٤: محلول صلب مكون من العنصرين a , b :

ما مقدار ميل التركيز من 0.6 إلى 0.3 atoms / cm^3 لمسافة 1 mm :

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_1 c_2}{a}$$

$$\frac{dc}{dx} = \frac{0.65 - 0.3}{0.1} = 35 \text{ atoms/cm}^3$$

الفصل الثالث

ديناميكا الشبكة والخواص الحرارية للجوامد

Lattice Dynamics and Thermal Properties of Solids

مقدمة:

لمعرفة مدى استجابة المواد الصلبة للقوى الخارجية المؤثرة عليها مثل الموجات الصوتية والإشعاعات الكهرومغناطيسية يلزم معرفة أنماط اهتزاز الشبكة. وتناول هذه الأنماط بالدراسة يمر عبر مراحل تتدرج من البساطة إلى الصعوبة. بدءاً من نموذج خط ذري متجانس أشبه بوتر مشدود إلى شبكة أحادية الذرات في بعد واحد إلى شبكة ثنائية الذرات، وأيضاً في بعد فراغي واحد، وأخيراً تطبيق ذلك على الشبكة ثلاثية الأبعاد دون التعرض لتفاصيل رياضية معقدة خاصة بهذه المرحلة الأخيرة.

والاهتزازات الذرية عملية تلقائية في شبكة الجوامد عند درجة حرارة T يكون متوسط طاقة كل ذرة من ذرات بلورة ما هو kT حيث k ثابت بولتزمان. تؤدي هذه الطاقة إلى اهتزاز الذرة حول موضع اتزان خاص، كلما ارتفعت درجة الحرارة اتسع نطاق هذه الاهتزازات التي يطلق عليها اهتزازات الشبكة وتؤدي إلى تولد سيل من الموجات داخل البلورة تعرف بالأموال المرنة.

وتستثير هذه الموجات بدورها كافة الذرات في الشبكة البلورية في تحرك جماعي يعرف بالنمط المعتاد لذبذبات الشبكة، وسوف نستعرض في ذلك النماذج المشار إليها آنفاً.

الخط الذري المتجانس أو الوتر المشدود Homogeneous Atomic Line:

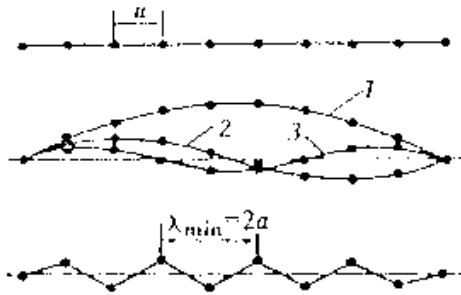
للتعرف على أنماط الاهتزاز، نفرض نموذجاً لمادة صلبة في بعد واحد على هيئة سلسلة خطية متصلة تتألف من جسيمات نقطية متماثلة تفصل بين كل منها مسافة بينية a هذه السلسلة المتصلة يمكن اعتبارها وترّاً مشدوداً مثبتاً هـند طرفيه.

إذا سرت في الوتر ذبذبة لها طول موجي $\lambda > a$ فإن هذا النموذج يصبح خطأً متجانساً تتولد فيه موجات موقوفة كما في شكل (٣-١) إذا كانت الإزاحة النقطية u فإن سرعة انتشار الموجة V_s تتحدد من المعادلة الموجية:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v_s^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (3-1)$$

حيث

$$v_s = \sqrt{E/r} \quad (3-2)$$



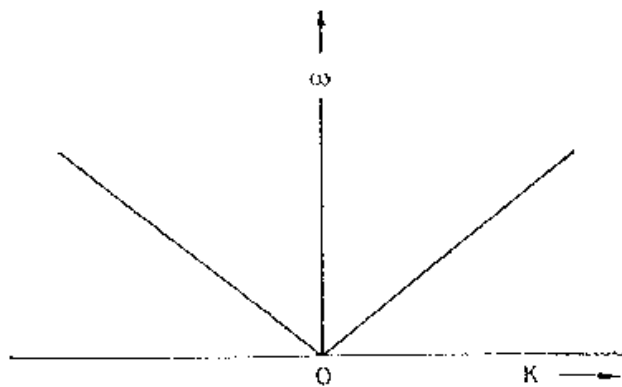
شكل (٣-١) : سلسلة متجانسة من جسيمات متشابهة على هيئة وتر مشدود

تمثل E ثابت المرونة الطولي لمادة الوتر، ρ الكثافة الطولية منها. والحل العام لهذه المعادلة هو:

$$u = u_0 \exp \{j(\omega t \pm kx)\} \quad (3-3)$$

حيث

$$\omega = v_s k \quad (3-4)$$



(٣-٢) : علاقة التردد الزاوي للخط متجانس من الجسيمات

تعرف هذه النتيجة بعلاقة التفريق وهي تربط التردد الزاوي ω بالعدد الموجي k وتمثل بمنحنى التفريق، شكل (٣-٢).

في هذا النموذج تتساوى سرعة الطور v_p مع سرعة الجماعة v_g .

شبكة أحادية الذرة في بعد واحد **One Dimensional Monoatomic Lattice**:

في هذا النموذج سوف نعتبر سلسلة خطية من ذرات متماثلة، كتلة كل منها m ومسافات بينية a ترتبط هذه الذرات ببعضها من خلال ما يشبه زنبركات لولبية، وتخضع الإزاحة الطولية فيما بينها لقانون هوك واعتبار التفاعل محصوراً فقط بين الذرات المتجاورة. وإذا كانت:

F_u تمثل القوة المؤثرة على الذرة ذات الرتبة النونية.

U_{n-1} تمثل إزاحة الذرة ذات الرتبة $n-1$ عن موضع الاتزان.

U_{n+1} تمثل إزاحة الذرة ذات الرتبة $n+1$ عن موضع الاتزان.

فإن:

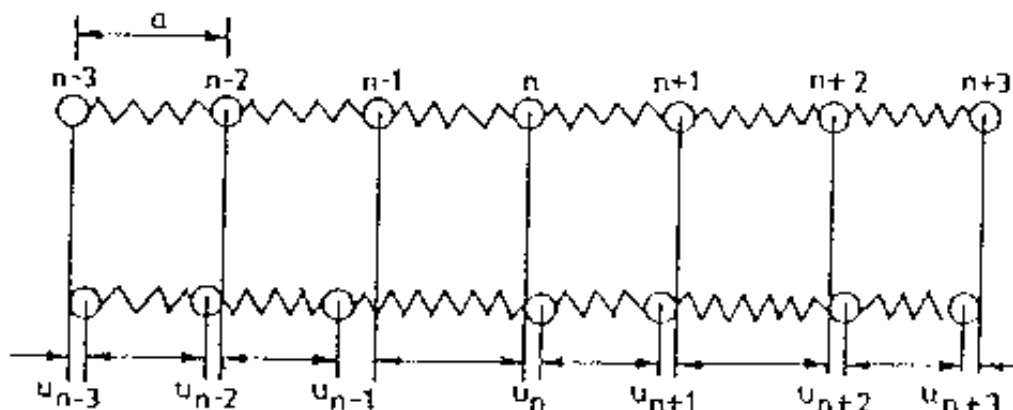
$$\begin{aligned} F_n &= \beta[(u_{n+1} - u_n) - (u_n - u_{n-1})] \\ &= \beta[u_{n+1} + u_n - 1 - 2u_n] \\ &= m\ddot{u}_n \end{aligned}$$

تمثل β ثابت القوة للزنبركات بين الذرات، شكل (3-3) نفرض الحل

العام لهذه المعادلة على الصورة:

$$u_n = u_{n_0} \exp(j(\omega t \pm k n a)) \quad (3-7)$$

وبتطبيق هذا الحل نحصل على:



$$-m\omega^2 = \beta \{ \exp(ika) + \exp(-jka) - 2 \}$$

$$F_u = \beta \left\{ \exp\left(\frac{jka}{2}\right) - \exp\left(-\frac{jka}{2}\right) \right\} \quad (3-8)$$

حيث $\rho = m/a$, $\beta = c/a$ تؤدي المعالجة الجبرية لهذه العلاقة إلى:

$$v = \pm \left(\frac{2v_s}{a}\right) \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \quad (3-9)$$

في هذه النتيجة عندما $k \rightarrow 0$
فإن:

$$\omega \rightarrow v_s k \quad (3-9a)$$

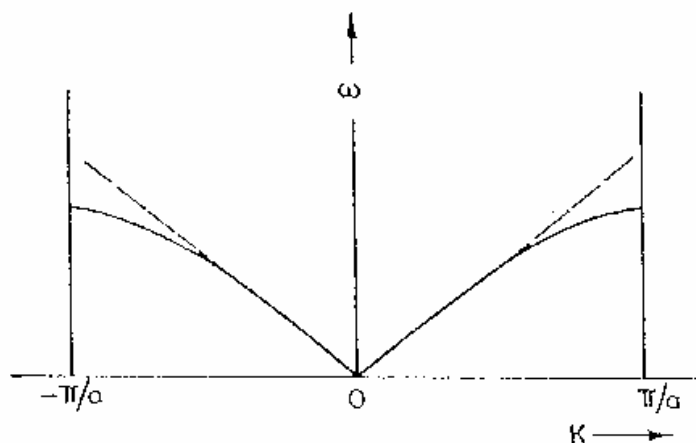
وتكون $v_p = v_g$

أما إذا كانت $k \rightarrow \pi/a$

فإن: $v_p \rightarrow \frac{2v_s}{\pi}$

وكذلك $v_g \rightarrow 0$

وجود قيمة عددية لسرعة الطور مع انعدام قيمة سرعة الجماعة يشير إلى أننا بصدد موجات موقوفة. ويبين شكل (3-3) منحنى التفريق طبقاً لعلاقة التفريق.



شكل (3-4): منحنى التفرقة لسلسلة الذرات الخطية

يمثل الشكل النتائج ومنه يتضح أن الترددات التي يسمح بنفاذها داخل الجسم الصلب تنقسم إلى فرعين أساسيين أحدهما يعرف بالفرع الصوتي، والآخر يعرف بالفرع البصري ويقع فوقه.

تفسر النتيجة (3-30) بأنه إذا استثثرت شبكة ذرية بالفرع الصوتي من جراء التأثير عليها بموجات صوتية فإن ساعات ذبذبات الذرات المتجاورة سوف تتحرك في نفس الاتجاه، وتكون إزاحة الذرات في نفس اتجاه الإزاحة الناتجة عن الموجة المؤثرة. وتسري بذلك موجات طولية في الشبكة. أي أن الشبكة أحادية الذرات تثار من خلال الفرع الصوتي فقط.

أما إذا استثثرت الشبكة بالفرع البصري بأن يؤثر عليها بموجات كهرومغناطيسية فإن ساعات ذبذبات الذرات المتجاورة تتضاد في الاتجاه حسبما تشير إليه النتيجة (3-25) وبحيث يظل المركز الكتلي للذرات ثابتاً، الشبكة ثنائية الذرات فقط يمكنها الاستجابة لهذا النوع من المثيرات، والشرط الأساسي لذلك أن تحتوي الخلية الأساسية على ذرتين. ولا يحتاج الأمر أن تكون الذرتان مختلفتين فالألماس وكذلك الشبكة السداسية محكمة الرص (التعبئة) hcp تتميزان باستثارة الفرع البصري.

الفونونات Phonons:

تهتز ذرات أي مادة صلبة عند أي درجة حرارة محددة حول موضع اتزان خاص. وقد تمثل هذه الاهتزازات بموجات تعرف بموجات الشبكة تظهر في الذرات على هيئة إزاحات تلقائية متكررة، قد تكون طويلة أو مستعرضة وتتميز بطول موجي λ وعدد موجي $k = 2\pi/\lambda$ وسرعة انتشار v وتردد خطي ν وتردد زاوي ω كما تعتبر طاقة ذبذبات الشبكة طاقة مكماه.

وعادة ما يمثل انتقال إزاحة موجية في مادة صلبة بانتقال فونون واحد أو أكثر يحمل طاقة قدرها $h\omega = h\nu$ وكمية حركة hk وعلى ذلك فإن الذبذبات الحرارية هي في الحقيقة فونونات مستثارة حرارياً والتوصيل الحراري في الجوامد العازلة يعزي في الحقيقة إلى حركة هذه الفونونات. وتقدر طاقة الفونون الواحد بالقيمة 0.1 eV .

السعة الحرارية للجوامد Heat Capacity of Solids:

تعتبر كمية الحرارة Q من الكميات الفيزيائية المهمة في مجال علم الفيزياء والديناميكا الحرارية، وإذا ما تم تعيينها وقياسها تحت ضغط P ثابت عرفت بأنها الانثالبيا H أو المحتوى الحراري للمنظومة، أما إذا تم قياسها تحت حجم V ثابت عرفت بالطاقة الداخلية للمنظومة التي يجرى وصفها. وعلى ذلك فإن:

$$(dQ)_p = dH \quad (3-35)$$

$$(dQ)_v = dE \quad (3-36)$$

وتعرف السعة الحرارية للمواد بأنها معدل تغير كمية الحرارة dQ بالنسبة إلى درجة الحرارة dT .

$$\therefore \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right) = C_p \quad (3-37)$$

كذلك

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) = C_v \quad (3-38)$$

حيث تمثل C_p السعة الحرارية للمادة تحت ضغط ثابت، C_v السعة الحرارية للمادة تحت حجم ثابت.

نتيح لنا التجارب العملية تعيين قيمة C_p بدرجة عالية من الدقة، بينما يمكن حساب قيمة C_v من علاقات نظرية وفق نماذج معمول بها، ومن أكثر هذه العلاقات شيوعاً:

$$C_p - C_v = \frac{\alpha V T}{\beta_T} \quad (3-39)$$

حيث تمثل α معامل التمدد الحجمي لمادة حجمها V ومعامل الانضغاط الأيزوثيرومي لها β_T عند درجة الحرارة المطلقة T وتعطي β_T والتي تساوي مقلوب معامل المرونة الحجمي بالعلاقة:

$$\beta_p = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \quad (3-40)$$

تمثل $\frac{\partial V}{\partial P}$ معدل تغير الحجم بالنسبة للضغط.

يتضح الفرق بين C_p , C_v جلياً في حالة الغازات حيث يساوي R/J ، حيث R الثابت العام للغازات، J مكافئ جول. إلا أنه في حالتها السوائل والمواد يقل هذا الفرق كثيراً وينعدم عند درجات الحرارة المنخفضة جداً.

ويمثل شكل (٣-١٠) المنحنى التجريبي للسعة الحرارية C_v وتغيرها مع

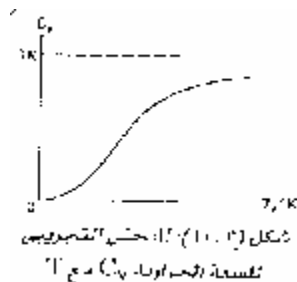
درجة الحرارة المطلقة. حيث يمكن تلخيص المشاهدات العملية كما يلي:

١- عند درجات الحرارة العالية تثبت السعة الحرارية وتعطي بالعلاقة:

$$C_v = 3R/\text{mole} \quad (3-41)$$

٢- عند درجات الحرارة المنخفضة تقل C_v بصورة أسية وتؤول إلى الصفر،

وفقاً للقانون الثالث للديناميكا الحرارية.



في مدى درجات الحرارة تحت 20k تأخذ C_v في سلوكها مع درجات الحرارة الصورة المختلفة التالية:

$$C_v = a T^3 + \gamma T \quad \text{للفلزات}$$

$$C_v = a T^3 \quad \text{لغير الفلزات}$$

$$C_v = a T^2 \quad \text{للمركبات الطبقيّة}$$

$$C_v = a T \quad \text{لمركبات السلاسل الجزيئية الخطية}$$

حيث تمثل a , γ قيماً ثابتة. وهكذا نجد أنه في الوقت الذي تعطي فيه النظرية التقليدية لديولنج وبتي قيمة ثابتة للسعة الحرارية، فإن التجارب العملية بينت أن هناك اعتماداً تاماً للسعة الحرارية على درجات الحرارة. أي أن قانون ديولنج وبتي يتحقق عند درجات الحرارة العالية فقط، إلا أنها تنخفض بشدة عند درجات الحرارة المنخفضة وتؤول إلى الصفر عند الصفر المطلق، وهذا ما عجزت عن تفسيره النظرية التقليدية. وقد دفع هذا التناقض أينشتين عام (1906) (A.Einstein) إلى محاولة صياغة نظرية لتفسير سلوك السعة الحرارية مع درجات الحرارة وذلك بالاعتماد على ميكانيكا الكم.

نموذج أينشتين للسعة الحرارية Einstein's Model of Heat Capacity:

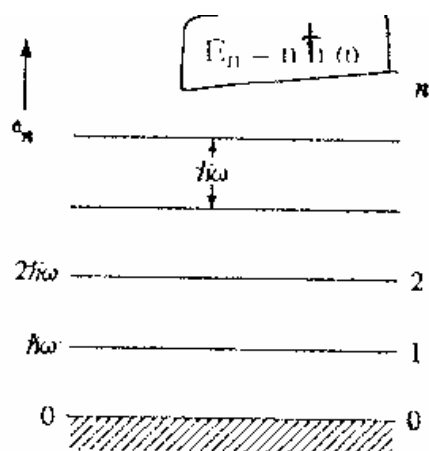
تعامل أينشتين مع الذرات المتذبذبة كأنها متذبذبات توافقية بتذبذب كل منها في استقلالية تامة عما حوله. إذا كانت الإزاحة الخطية لأي متذبذب هي u تعطي الطاقة الكلية E_u للمتذبذب بالعلاقة الكلاسيكية لطاقتي الحركة والجهد.

$$E_u = 1/2 m V u^2 + 1/2 \beta u^2$$

إلا أنه باستخدام ميكانيكا الكم تتعين مستويات طاقة المتذبذب التوافقي بالعلاقة:

$$E_n = n\hbar\omega \quad (3-43)$$

حيث n عدد صحيح موجب قد يطلق عليه عدد الكم التذبذبي. بذلك تصبح طاقة التذبذب طاقة مكماة تأخذ القيم $0, \hbar\omega, 2\hbar\omega$ وهكذا شكل (3-11) يترتب على ذلك نقص في عدد المتذبذبات مع الانخفاض الشديد في درجة حرارة المادة بعيداً عن درجة حرارة الغرفة.



افترض أينشتين نموذجاً يتألف من جسيمات صلبة متماثلة، تتذبذب جميعها بتردد واحد، هو ذلك التردد المناظر للفرع البصري عند اعتبار كتلة الذرة الكبيرة M في الشبكة ثنائية الذرات قد آلت إلى ما لانهاية.

إذا كان عدد المتذبذبات الذرية N ومع الأخذ في الاعتبار الأبعاد الفراغية الثلاثة فإن الطاقة الكلية E في نموذج أينشتين تصبح:

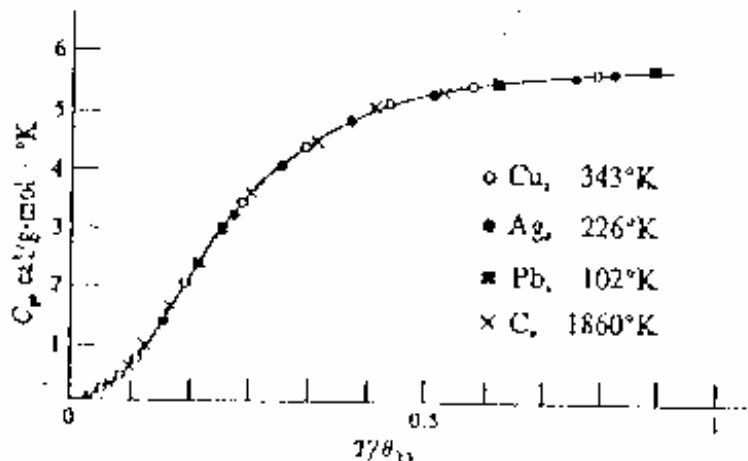
$$E = \frac{3N\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/kT)^{-1}}$$

بمقارنة هذه النتيجة بالطاقة الحرارية الكلاسيكية في بلورة تحتوي على

N ذرة والتي تعطي بالعلاقة:

$$E = 3 N kT,$$

نجد أن طاقة البلورة في نموذج أينشتاين قد اعتمد على التردد ω بعكس حالة العلاقة الكلاسيكية، ويبين شكل (٣-١٢) تغيرهما مع T يمكن تعريف درجة حرارة أينشتاين θ_E بالعلاقة:



$$\theta_E = \frac{h\omega}{k} = \frac{h\nu}{k}$$

حيث تمثل ω التردد الزاوي المناظر لفرع التذبذب البصري ν التردد الخطي المناظر وقد يعرف هذا التردد الزاوي بتردد أينشتاين ω_E وتؤول بذلك طاقة البلورة في نموذج أينشتاين إلى:

$$E = \frac{3Nk\theta_E}{\exp(\theta_E/T) - 1}$$

وتصبح السعة الحرارية:

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{(\exp(\theta_E/T) - 1)^2}$$

وعند درجات الحرارة العالية حيث $T \gg \theta_E$ فإن:

$$\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) \approx 1 + \frac{\theta_E}{T}$$

وتؤول السعة الحرارية إلى:

$$C_v = 3Nk$$

وهذه القيمة تتمشى مع النظرية التقليدية ونتيجة ديولنج وبتى، أما عند درجات الحرارة المنخفضة، حيث $T \ll \theta_E$ فإن $\exp(\frac{\theta_E}{T}) \gg 1$ ، بحيث يمكن إهمال الواحد الصحيح وتؤول السعة الحرارية إلى:

$$C_v = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right)$$

نتبئنا هذه المعادلة بنقص أسى في السعة الحرارية مع الانخفاض في درجة الحرارة وذلك ما يتفق مع شكل النتائج التجريبية.

إذا تم رسم العلاقة بين C_v ودرجة الحرارة T وفق نموذج أينشتين، معادلة (3-54) نحصل على المنحنى المبين في شكل (3-13) والذي يمثل العلاقة لعنصر النحاس Cu نجد أنه ظاهرياً يعطي شكل القياسات التجريبية على السعة الحرارية، والتي عجزت عنها النظرية الكلاسيكية. ويلاحظ أن نظرية أينشتين تتفق تماماً مع نتائج التجربة عند درجات الحرارة العالية، إلا أنه عند درجات الحرارة المنخفضة تتبأ النظرية أن السعة الحرارية تتخفف إلى الصفر تبعاً لدالة أسية، معادلة (3-57) بينما تبين النتائج التجريبية أن الانخفاض يسير تبعاً للدالة T^3 ولذلك ظهر فرق بين القيم التجريبية وبين تلك التي تتبأ بها أينشتين عند درجات الحرارة المنخفضة واعتبرت هذه نقطة ضعف أساسية في نموذج أينشتين مما دفع "ديباي" (1912) (P.Deby) إلى محاولة صياغة نموذج يتفق أكثر مع التجربة.

نموذج ديباي للسعة الحرارية Debye's Model of Heat Capacity:

تناول ديباي مشكلة السعة الحرارية برؤية تختلف عن تلك التي تناولها أينشتين، ونجح في الاقتراب من القيم التجريبية عند درجات الحرارة المنخفضة. فقد افترض أن المتذبذبات الذرية تتفاعل مع بعضها البعض، وأن حركة أي متذبذب تؤثر على باقي النظام ككل، وليست بمعزل عنه، تنشأ عن هذا

التفاعل أنماط مختلفة للاهتزاز تقع الترددات لها في مدى الفرع الصوتي. وتمثل هذه الذبذبات موجات مرنة داخل البلورة، وتخضع لعلاقة التفريق الآتية:

$$\omega_v = v_s k_n$$

كما افترض أيضاً أن الترددات تقع في المدى بين الصفر ونهاية عظمى تعرف بتردد ديبياي ω_D تناظر أدنى طول موجي λ_D ينتشر في الشبكة. في هذا النموذج تعطى الطاقة الكلية E للبلورة بالعلاقة:

$$E = \sum_{n=1}^{n=3N} \bar{E}_n$$

$$E = \sum_{n=1}^{n=3N} \frac{h\omega_n}{\exp(h\omega_n/kT) - 1}$$

وهذه النتيجة تتفق مع قانون ديولنج بتي وكذلك مع نتيجة أينشتين عند درجات الحرارة العالية.

أما عند درجات الحرارة المنخفضة فنجد أنه عندما تؤول T إلى الصفر فإن الحد الأعلى للتكامل يؤول إلى ما لا نهاية.

$$\int_0^{z_{\max}} \frac{z^3 dx}{\exp z - 1} \int_0^{\infty} \frac{z^3 dz}{\exp z - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

وتصبح الطاقة E هي:

$$E = \left(\frac{3V k_B^4 T^4}{2\pi^2 h^3 v_s^3} \right) \left(\frac{\pi^4}{15} \right)$$

يمكن تعريف درجة حرارة "ديبياي" θ_D بالعلاقة:

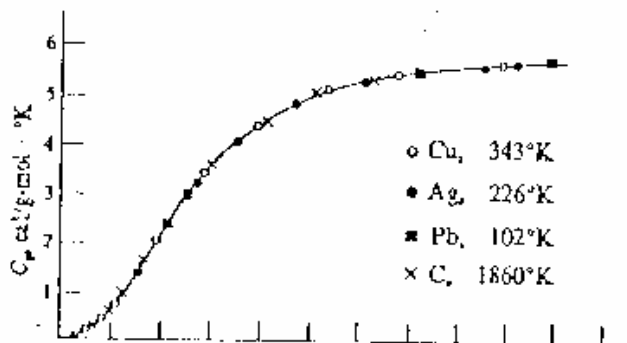
$$\theta_D = \frac{h\omega_{\max}}{k_B} = \frac{h v_s k_{\max}}{k_B}$$

وتصبح السعة الحرارية عند درجات الحرارة المنخفضة:

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{12\pi^4 N k_B}{5\theta_D}$$

$$C_v = aT^3$$

هذه النتيجة تتفق مع النتائج التجريبية بينما أخفق نموذج أينشتاين عن تحقيقه ويمثل شكل (٣-١٥) تغير السعة الحرارية مع درجات الحرارة وفق نموذج ديبياي.



وهكذا نجد أن نظرية ديبياي استطاعت أن تشرح سلوك السعة الحرارية عند درجات الحرارة المنخفضة وذلك بالاعتماد على مبدئين أساسيين:

١- تهتز الذرات بطريقة جماعية بما يؤدي إلى وجود أنماط اهتزازية عديدة تغطي مدى معيناً من قيم ω ، يختلف من مادة إلى أخرى. وتكون أعلى قيمة للتردد هي ωD والتي ترتبط بدرجة حرارة ديبياي بالعلاقة (3-76).

٢- يعطي جدول (٣-١) قيم θD لعدد من الجوامد تقع هذه الدرجة لعدد من العناصر قرابة 300K ويكون تردد ديبياي المناظر لها من العلاقة:

$$\theta_D = \frac{h\omega_D}{k_B}$$

هو

$$\omega_D = (300K)(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/k}) / (1.05 \times 10^{-34} \text{ J.s})$$

$$\therefore \nu_D \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

يقع هذا التردد في المنطقة تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي.

العناصر	θ_D, K	المركبات	θ_D, K
LI	335	NaCl	280
NA	156	KCl	230
K	91.1	CaF ₂	470
CU	343	Lif	680
AG	26	SiO ₂ (quartz)	25
AU	162		
AL	428		
GA	325		
PB	102		
GE	348		
SI	647		
C	1860		

:Thermal Connuctivity of Insulators التوصل الحراري في العوازل

التوصل الحراري هو عملية انتقال حرارة من جزء إلى آخر داخل مادة ما نتيجة لوجود تدرج أو ميل حراري بالنسبة للعوازل من الجوامد والتي تفتقر إلى وجود إلكترونات حرة في شبكتها، يعتبر التوصل الحراري ترجمة لعملية انتشار الفونونات من مناطق ساخنة إلى أخرى باردة.

يمثل التوصل الحراري ثابت التناسب في العلاقة بين فيض الطاقة الحرارية المنساب Q عبر وحدة المساحات في وحدة الزمن والميل الحراري (dT / dX) بين نقطتين الفرق بين درجتي حرارتيهما dT ويبعدان عن بعضهما مسافة dX أي أن:

$$Q = K \left(\frac{dT}{dX} \right)$$

حيث تمثل K معامل التوصل الحراري.

في منظومة مؤلفة من متذبذبات توافقية مثالية تكون أنماط الاهتزاز المتعددة في استقلالية تامة عن بعضها البعض، أي لا يوجد تزاوج ما بين هذه

الأنماط المختلفة، إذا أثير نمط ما فسوف يهتز النظام بصورة مستقرة إلى ما لا نهاية وتنتشر في مثل هذه المنظومة طاقة المتذبذب مباشرة بالإشعاع الصوتي، حيث تسري في المنظومة بسرعة الصوت، ولن تكون هناك مقاومة لسريان هذه الطاقة، ويصل معامل التوصيل الحراري إلى قيمة لا نهائية إلا أن الواقع غير ذلك.

كي يتسنى إدراك عملية التوصيل الحراري في الجوامد العازلة يحتاج الأمر إلى معرفة معدل التدفق الحراري بالفونونات عبر البلورة المعنية. تعطي نظرية الحركة للغازات وهي نظرية كلاسيكية قيمة لمعامل التوصيل الحراري بالعلاقة:

$$K = \frac{1}{3} C v l$$

حيث تمثل C السعة الحرارية لوحدة الحجم، v سرعة الجزيئات l متوسط المسار الحر للجزيء يمكن الاسترشاد بهذه العلاقة إذا اعتبرنا وجود الفونونات وكأنها غاز ينتشر داخل المادة وذلك فيما يعرف بـ "نموذج الغاز". رأينا في البند السابق أن السعة الحرارية ثابتة عند درجة الحرارة العالية وتهبط تعباً للدالة T^3 عند درجات الحرارة المنخفضة وغالباً ما تبقى السرعة ثابتة. عندئذ تتعين قيمة معامل التوصيل الحراري K بدلالة متوسط المسار الحر وهذا بدوره يتوقف على آليات التشتت المختلفة في الشبيكة والتي يمكن حصرها في العمليات التالية:

- ١ - تفاعل فونون مع فونون.
 - ٢ - التشتت بالعيوب البلورية في شبيكة المادة.
 - ٣ - تشتت الفونون عند جدران المادة.
- تؤثر كل آلية من هذه الآليات بصورة مستقلة في قيمة التوصيل الحراري. فإذا كانت مساهمة التصادمات الفونونية K_p ، ومساهمة التشتت بالعيوب الشبيكية

K_i ومساهمة التشنت عن جدران المادة K_b عندئذ تتحدد قيمة معامل التوصيل الحراري للمادة المعنية بالعلاقة:

$$K = K_p + K_i + K_b$$

تفاعلات فونون مع فونون:

إذا كانت القوى المؤثرة بين الذرات هي قوى توافقية تؤدي إلى إزاحات توافقية لا تتعدى حدود قانون هوك، فلن تكون هناك تصادمات بين الفونونات المختلفة. وبذلك نجد أن الموجات التوافقية لا تسبب مقاومة حرارية، وهذه هي حالة الفونونات عند درجات الحرارة المنخفضة، أما عند درجات الحرارة المرتفعة فإن نشاط الحركات اللاتوافقية يزداد وتتمدد المادة. ويؤدي التفاعل بين الفونون والفونون إلى ظهور مقاومة حرارية.

التشنت بالعيوب البلورية:

هذا التشنت قد يكون نتيجة أي من:

١- العيوب النقطية.

٢- الانخلاعات.

٣- أو كليهما.

وفي البلورة كاملة التبلور يمثل توزيع نظائر العناصر الكيميائية آلية هامة لتشنت الفونونات، حيث تضطرب دورية الشبكة بالتوزيع العشوائي للنظائر، بما يؤدي إلى نقص في التوصيل الحراري، كما أن هناك دائماً مجالات إجهاد ميكانيكي تضم الكثير من الانخلاعات في البلورة وهذه تؤدي إلى مقاومة حرارية تتناسب مع كثافة هذه الانخلاعات. وبوجه عام كلما ازدادت كثافة العيوب في بلورة ما انخفض متوسط المسار الحر وهبطت قيمة التوصيل الحراري.

التشتت عند حواف العينة:

مع الانخفاض في درجة الحرارة يقل تأثير كل من العملية U والتشتت بفعل الشوائب وعند درجات حرارة شديدة الانخفاض يصبح متوسط طول المسار الحر مقارباً لإبعاد العينة. فإذا كانت كروية الشكل تقريباً، وذات قطر D فإن التوصيل الحراري يعطي بالعلاقة:

$$K = C V D$$

أسئلة وتمارين على الفصل الثالث

س١: ما هي العلاقة التي تعين مستويات الطاقة في ميكانيكا الكم؟

$$E_n = n h \nu$$

س٢: ما هي العلاقة التي تربط معامل التوصيل الحراري بمتوسط المسار الحر

مع تعريف الرموز المستخدمة؟

$$K = \frac{1}{3} C V L$$

حيث K معامل التوصيل الحراري.

C السعة الحرارية لوصف الحجم.

V سرعة الجزيئات.

L متوسط المسار الحر.

س٣: احسب تردد ديبياي عند درجة حرارة 300 K.

$$\omega_a = \frac{k_B \theta_o}{h} = \frac{(300) (1.38 \times 10^{-23})}{(1.05 \times 10^{-34})}$$

$$= 3.94 \times 10^{13} \text{ rad/sec}$$

$$\nu_o = \frac{\omega_D}{2\pi} = \frac{3.94 \times 10^{13}}{(2)(3.14)} = 6.3 \times 10^{12} \text{ Hz}$$

الفصل الرابع

Electrical Properties of Solids الخواص الكهربائية للجوامد

مقدمة:

بدأ التعرف على ظاهرة التوصيل الحراري في الكهربي في الجوامد مع بداية القرن الثامن عشر، إلا أن التقدم الحقيقي والنظري جاء مع "دروود" P.Drude عام ١٩٠٠ حين قدم نظرية الإلكترون الحر. بعد اكتشاف ميكانيكا الكم عام ١٩٥٢ أخذت الرؤى والمفاهيم المختلفة لهذه الظاهرة تتكشف سريعاً مما أدى إلى اختراع نبيطات هامة في مجال علم الجوامد، منها المقوم والترانزيستور والثرمستور والخلية الشمسية، ولا يخفى في العصر الحديث أهمية الخلايا الشمسية بما تمده من طاقة نظيفة تغطي احتياجات مجالات كثيرة.

التوصيل الكهربائي **Electrical Conduction**:

تختلف الجوامد في قدرتها على توصيل الكهرباء. وقد وجد أن المقاومة R التي يبديها الموصل لحركة الجسيمات المشحونة تتناسب طردياً مع طول الموصل I وعكسياً مع مساحة مقطعة a وتمثل بالعلاقة:

$$R = \rho \frac{l}{a}$$

حيث يمثل ثابت التناسب ρ المقاومة الكهربائية النوعية للمادة.

تعرف كثافة التيار الكهربائي J بأنها شدة التيار المار عبر وحدة المساحات عند مقطع ما في المادة، وترتبط بشدة المجال الكهربائي \vec{E} المؤثر بالعلاقة:

$$\vec{J} = -\sigma \vec{E}$$

حيث تمثل σ ($= 1 / \rho$) الموصلية الكهربائية النوعية، وهي تعتمد على:

- ١- شحنة الإلكترون e.
- ٢- عدد الإلكترونات في وحدة الحجم n وتعرف بكثافة الشحنة.
- ٣- متوسط سرعة الدفع μ وتعرف بالتحركية Mobility.

يصنف التوصيل تبعاً لحاملات الشحنة الغالبة في المادة فقط تكون إلكترونات بشحناتها السالبة، أو ثقباً بشحناتها الموجبة أو أيونات منها الكاتيون والأنيون تلعب الروابط الكيميائية دوراً حيوياً في التعرف على نوع التوصيل الذي يكون أيونياً في متوسط هذه السرعة \bar{v} هي سرعة الدفع ويساوي:

$$\bar{v}_m = \frac{\tau e \varepsilon}{m_e}$$

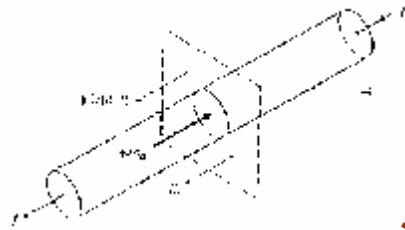
إذا كانت n هي كثافة الشحنة، فإن كثافة التيار الكهربائي J تعطي بالعلاقة:

$$J = n e \bar{v} = \frac{n e^2 \tau \varepsilon}{m_e}$$

تمثل هذه العلاقة قانون "أوم" في الكهربية، حيث إن التحركية تعرف بأنها

سرعة الدفع لوحدة شدة المجال:

$$\therefore \mu = \frac{\bar{v}}{\varepsilon} = \frac{e \tau}{m_e}$$



شكل (٥-١٣) كثافة التيار تحت تأثير مجال كهربائي ثابت E حيث $(\sigma = n e \tau E)$

المعالجة الكمية للموصلية الكهربية:

يتعرض الجسيم المشحون في نموذج الإلكترون الحر إلى فرق جهد V ثابت القيمة، وقد وجد أنه من الأنسب أن نساويه بالصفر بحيث يتحرر الإلكترون من جهد ناتج عن التركيب الداخلي للشبيكة.

وبتطبيق ذلك على معادلة شرودنجر بوضع $V = 0$ نحصل على:

$$\therefore -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi = E \psi$$

وفيهما تمثل ψ الدالة الموجية.

\hbar ثابت بلانك، منها $\hbar = h / 2\pi$.

E الطاقة الكلية وهي في هذه الحالة طاقة حركة.

فإذا كانت ψ تمثل موجة مستوية الجبهة فإن حل المعادلة السابقة يصبح:

$$\psi = \psi_0 \exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})$$

حيث يمثل المتجه \vec{k} متجه الموجة ويرتبط بكل من الطول الموجي λ

وكمية حركة الإلكترون p بالعلاقة:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{p}{\hbar}$$

كما تمثل \vec{r} متجه الموضع.

باستخدام هذا الحل نحصل على:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -k_x^2 \psi$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = -k_y^2 \psi$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -k_z^2 \psi$$

وحيث إن:

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2}$$

فإن:

$$\nabla^2 \psi = k^2 \psi$$

وبالتعويض في معادلة شرودنجر نحصل على:

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = \frac{p^2}{2m_e}$$

تعطي هذه المعادلة طاقة الإلكترون الحر عند تنقله دون قيد كجسيم في الغاز

الإلكتروني وهذه طاقة متصلة القيمة يمثلها قطع مكافئ بسيط بين $E(k)$ ، K^2 .

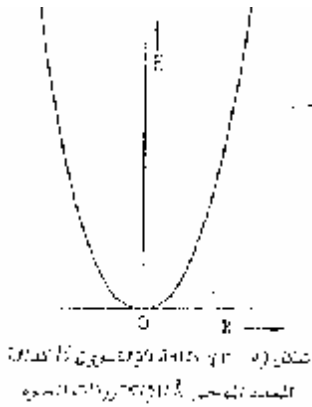
وهي نتيجة مباشرة لما تم افتراضه من افتقاد الإلكترونات لطاقة الجهد،

وكذلك انعدام تأثير دورية الشبكة البلورية للفلز.

برزت هنا نواحي كثيرة من القصور من جراء ذلك في نظرية الإلكترون

الحر منها:

- ١ - افترضت النظرية أن كل إلكترونات التكافؤ تساهم في التوصيل الكهربائي ويظل الباقي مقيداً. دون تفسير لماذا. وكيف يحدث ذلك في عنصر مثل الحديد الذي يتميز بأكثر من تكافؤ كيميائي واحد.
 - ٢ - لم تشر النظرية إلى تأثير المقاومة الكهربائية للمواد المختلفة بالمجال المغناطيسي الخارجي.
 - ٣ - نسبة "فيدمان - فرانز" صالحة عند درجات حرارة تعلو درجة حرارة الغرفة وعند درجات حرارة منخفضة جداً إلا أنها بين هذا وذاك تحيد عن النظرية.
- وبات من الضروري البحث عن نموذج آخر يأخذ في الاعتبار تلك العناصر التي أهملتها النظرية.



نموذج كرونيج بيني Kronig – Penney Model:

في عام ١٩٣٠ اقترح كل من كرونيج وبينني نموذجاً لحركة إلكترونات التوصيل في الاتجاه السيني تحت تأثير فرق جهد دوري التغير كما يوضحه الشكل التالي وفيه يواجه الإلكترون حاجز جهد مستطيل مع افتراض أن طاقة الجهد $V(x)$ لها القيم التالية:

$$\begin{aligned}
 & \text{عندما تكون } 0 < x < a & V(x) &= 0 \\
 & \text{عندما تكون } -b < x < 0 & V(x) &= V_0 \\
 & \text{أو } a < x < (a + b)
 \end{aligned}$$

نظرية الإلكترون الحر Free Electron Theory:

اقترح "دروود" عند تناوله هذه النظرية أن الفلز يتشكل من أيونات فلزية موجبة الشحنة متراسة وسط غاز من الإلكترونات حرة الحركة تمنع قوة الجذب الكهروستاتيكي بين الشحنات المخلفة للإلكترونات من مغادرة سطح الفلز وعند التأثير بمجال خارجي تتعجل الإلكترونات الموجودة في طريق المجال إلا أن اندفاعها يواجه بمقاومة لتشتتها بحركة الأيونات الفلزية وبعد فترة زمنية تنشأ في النظام حالة من الاتزان الديناميكي تتحرك فيه الإلكترونات بسرعة منتظمة تمثل متوسط سرعة الدفع خلال مسافات متقاربة بين كل تصادمين متتاليين ويعرف متوسط هذه لمسافات بمتوسط المسار الحر، وقد قدرها "دوردي" بأنها تساوي المسافة البينية للذرات في الشبكة.

اكتسبت نظرية الإلكترون الحر مصداقيتها حين فسرت بشكل مرض عدداً من الظواهر منها التوصيل الكهربائي والتوصيل الحراري في الفلزات والظاهرة الكهروحرارية ولمعان أسطح المعادن مع عدم نفاذيتها للضوء والانبعاث الترميوني.

الموصلية الكهربائية Electrical Conductivity:

طبقاً للنظرية فإن الإلكترون ذو الكتلة m_e في مجال كهربائي شدته ε يكتسب عجلة حركة a تعطي بالعلاقة:

$$a = \frac{e\varepsilon}{m_e}$$

نتيجة لوجود مراكز التشتت من شوائب ذرية أو حركة أيونات الشبكية، تنخفض السرعة القصوى V_m للإلكترونات إلى الصفر عقب كل تصادم ويعاد التعجيل من جديد كل مرة. يمكن تشبيه هذه الحالة بالمنحنى الدوري. إذا كان الزمن المنقضي بين أي تصادمين متتاليين هو 2τ حيث تمثل τ زمن الاسترخاء فإن السرعة القصوى للإلكترونات تعطي بالعلاقة:

$$p = \frac{m_e a V_0 b}{h^2}, \quad a^2 = \frac{2 m_e E}{h^2}$$

أصل الشريط المحظور:

حين أخذ في الاعتبار دورية تركيب الشبكة البلورية في الجوامد بدا أن الإلكترونات الحرة إنما تتحرك تحت تأثير طاقة جهد دورية مميزة لأيونات الشبكة المعنية لذا فإن العلاقة ($E = \hbar^2 k^2 / 2 m_e$) التي تم استنباطها بإهمال طاقة الوضع وتمثل دالة قطع مكافئ بسيط أصبحت في حاجة إلى تعديل. للتعرف على التركيب الدوري في بلورات المواد المختلفة يلزم تعيين ثابت الشبكة a باستخدام حيود الأشعة السينية على سطح البلورة وتطبيق قانون براج وهو:

$$n\lambda = 2 a \sin \theta$$

حيث تمثل n رتبة الحيود وتأخذ القيم 1, 2, 3, λ طول موجة الأشعة السينية، θ زاوية الحيود بالتعويض عن λ بدلالة المتجه الموجي k .
يوول قانون براج إلى:

$$k = \frac{n\pi}{a \sin \theta}$$

وتتحدد رتبة الحيود الأولى بوضع $n = 1$, $\theta = 90^\circ$ وتصبح:

$$k = \pm \frac{\pi}{a}$$

يطلق على الحيز الواقع بين قيمتي K اسم نطاق بريلوين وتتحدد رتبة النطاق تبعاً لرتبة الحيود كما يلي:

$$\text{نطاق بريلوين الأول يقع في المدى: } -\frac{\pi}{a} < k < +\frac{\pi}{a}$$

$$\text{نطاق بريلوين الثاني يقع في المدى: } -\frac{2\pi}{a} < k < -\frac{\pi}{a}$$

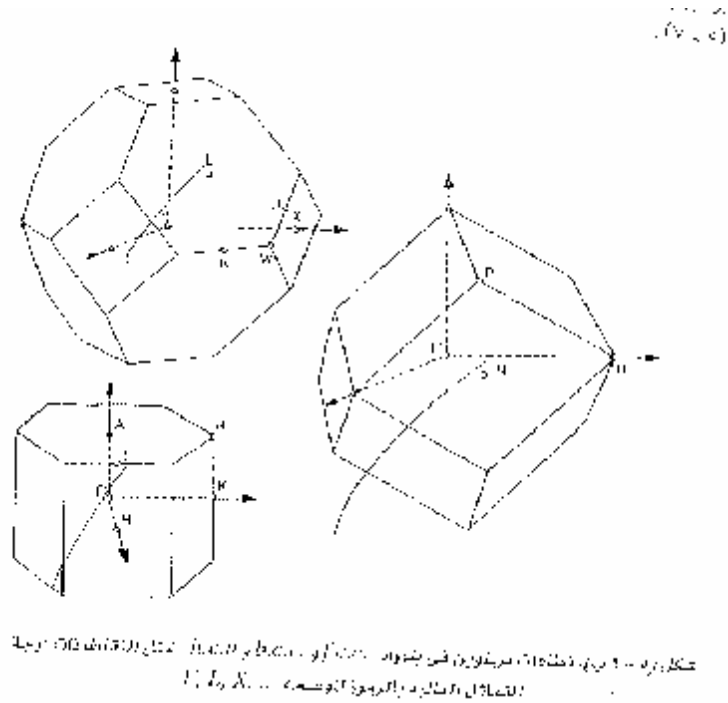
$$\frac{\pi}{a} < k < \frac{2\pi}{a}$$

$$\text{نطاق بريلوين الثالث يقع في المدى } -\frac{3\pi}{a} < k < -\frac{2\pi}{a}$$

$$\frac{2\pi}{a} < k < \frac{3\pi}{a}$$

ويمثل الشكل التالي بعضاً من نطاقات بريلوين في بعدين وثلاثة أبعاد من فراغ المتجه K .

وهكذا نتيجة لتحقيق قانون براج للحيود فإن المنحنى المتصل للطاقة في فراغ المتجه \vec{k} ينفصل إلى فرعين عند $k = \pm \frac{\pi}{2}$ ويحدث عند هاتين النقطتين قطع في منحنى الطاقة ويتحدد بذلك نطاق بريلوين الأول يتكرر حدوث القطع في هذا المنحنى عند حدود نطاقات بريلوين المتتالية كما يوضحه الشكل التالي:



قد تظل علاقة القطع المكافئ ($E \propto k^2$) صالحة إذا ما استبدلت الكتلة التقليدية m_e للإلكترون بأخرى تعرف بالكتلة الفعالة m^*e حيث تعطي الطاقة عندئذ بالعلاقة:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

في معظم قيم k تكون $m^*e = me$ إلا أنه عند وجود نطاقات بريلوين حيث $k = \pm \frac{\pi}{2}$ تحيد m^*e عن me بشكل ملحوظ. وتؤول قيمتها إلى ∞ - عند القاع.

حساب الكتلة الفعالة لحاملات الشحنة في الجوامد Effective Mass of Charge Carriers

تعرف ميكانيكا الكم حركة الجسيم في موجة ما بسرعة الجماعة V_g للموجة بالعلاقة:

$$V_g = \frac{d\omega}{dk}$$

حيث تمثل ω التردد الزاوي، وحيث إن الطاقة تعطي بالعلاقة:

$$E = \hbar \omega$$

فإن:

$$V_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

أي أن سرعة الإلكترون المتحرك داخل المادة تتناسب مع ميل الخط الذي يربط بين E , k بالقرب من $k = 0$ يكون الميل موجباً فتزداد السرعة بزيادة k نتيجة لزيادة طاقة الحركة.

عند الاقتراب من قيمة النطاق يقل الميل إشارة إلى نقص في قيمة السرعة على الرغم من زيادة الطاقة الكلية حيث تزداد طاقة الوضع على حساب طاقة الحركة.

بتفاضل العلاقة بالنسبة للزمن نجد أن:

$$V_g^* = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{d^2E}{dk^2} \right)$$

في وجود مجال كهربائي شدته \mathcal{E} يصبح معدل امتصاص الطاقة مساوياً $(-e\mathcal{E}V_g)$ ولهذا.

$$\frac{dE}{dk} = -e\mathcal{E}V_g = -\frac{e\mathcal{E}}{\hbar} \left(\frac{dE}{dk} \right)$$

أي أن:

$$\frac{dE}{dk} = -\frac{e\varepsilon}{\hbar}$$

بالتعويض عن هذه النتيجة في المعادلة نحصل على:

$$V_g^* = -\frac{ee}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2}$$

ومنها:

$$-e\varepsilon = \left[\frac{\hbar^2}{(d^2E/dk^2)} \right]^* V_g$$

هذه العلاقة تمثل قانون نيوتن الثاني وتصف حركة جسيم بعجلة V_s تحت

تأثير قوة $(-e\varepsilon)$ فتكون الكتلة الفعالة m^*e لهذا الجسيم هي:

$$m^*e = \frac{\hbar^2}{(d^2E/dk^2)}$$

عند قاع النطاق تكون المشتقة (d^2E/dk^2) موجبة وتكون معها الكتلة الفعالة موجبة إلا أنه عند قمة النطاق تكون هذه المشتقة سالبة وكذلك تصبح الكتلة الفعالة.

يكن المعنى الفيزيائي لهذا التغير في تبادل كمية الحركة بين الإلكترون والشبيكة وذلك كلما أعيقت حركة الإلكترون بالقرب من حدود النطاق في وجود مجال كهربائي خارجي.

بهذه المعالجة يتضح أن اعتبار أثر دورية طاقة جهد الشبيكة البلورية في حركة الإلكترونات قد أدى إلى ظهور فراغات محظورة في الطاقة عند قيم K التي تتناظر حدود نطاقات بريلوين المتتالية. هذه الصورة نفسها يمكن الوصول إليها كنتيجة مباشرة لاستخدام ميكانيكا الكم. على سبيل المثال في حالة جزيئ الهيدروجين، عند اقتراب ذرتي هيدروجين قرباً كافياً لتكوين الجزيئ يحدث اندماج أو تزاوج خطي للدوال الموجبة الذرية يتولد على إثرها دوال موجية جزيئية تمثل مدار ترابط وآخر مدار تتاحر، يتميز مدار الترابط بطاقة أقل

فيدخله إلكترونان بقيمتي لف مغزلي متضادتين ويسكنانه، بينما يصبح مدار التناحر محظوراً.

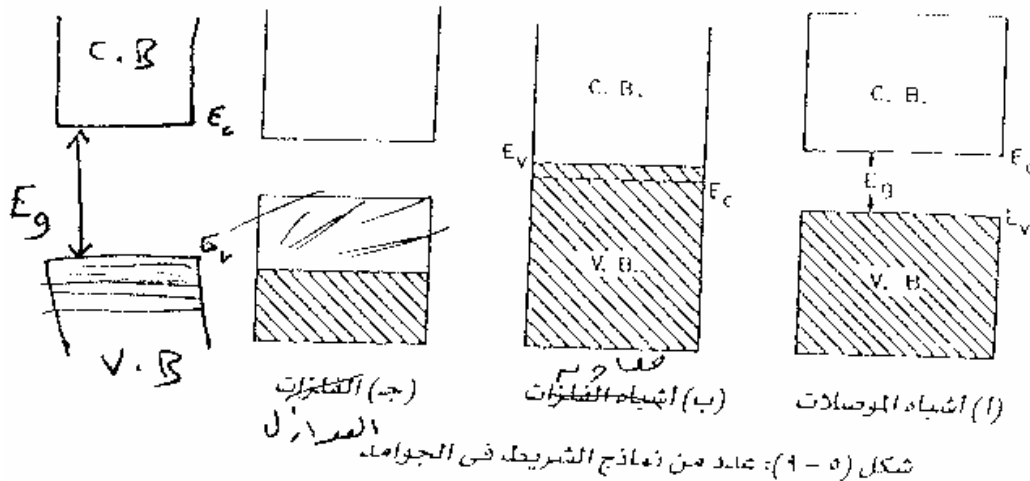
إذا ما طبقنا ذلك على الجوامد نجد أنه عند اتحاد ذرات عديدة من فلز ما لتكوين الصلب يصير العدد الكلي لمستويات الكم المنسوبة إلى عدد كم معين ثابتاً دون تغيير عندئذ إذا اعتبرنا البلورة جزيئاً عملاقاً يتألف من أعداد لانهائية من الذرات فإن العدد الكلي لمستويات الكم فيها يصبح مساوياً لمجموع مستويات كم الذرات المؤلفة للجزئ العملاق البلورة في حيز فراغي ضيق يقترب من المسافات البينية للذرات فتتسلخ المستويات الكمية وتنساب في حزم أو شرائط شبه متصلة.

نفرض أن البلورة تتألف من عدد $(N/2)$ ذرة أحادية التكافؤ متماثلة ولكل من إلكترونات التكافؤ هناك احتمالان من الحالات ns حيث n عدد الكم الرئيسي. بذلك تصبح هناك N حالة، أو عدد $(N/2)$ مستوى بالبلورة بحيث يكون في كل مستوى حالتا لف مغزلي متضادتين تختلف طاقات هذه المستويات عن بعضها البعض بكميات ضئيلة للغاية قد تصل إلى 10^{-19} eV على سبيل المثال في بلورة كتلتها 10^{-3} mg عند اقتراب ذرات عددها N من بعضها البعض لتكون مادة صلبة تتسلخ أولاً المسويات الخارجية ثم الداخلية على مسافات بينية متناهية الصغر. المستويات المناظرة لإلكترونات التكافؤ تكون فيما بينها ما يعرف بحزام أو شريط التكافؤ يمتلئ بالإلكترونات، والشريط الخالي الفارغ المتآخم له ويعلوه يعرف بشريط التوصيل يتوقف عرض الشريط على حدة التفاعل فيما بين الذرات ومن ثم تثبت قيمته في الشبكة الواحدة. يبين شكل (٥-٩) عدداً من نماذج الشريط في الجوامد.

في الشكل (أ) يكون ثابت الشبكة من الكبر بمكان بحيث يمكن فصل شريط التكافؤ الممتلئ بالإلكترونات عن شريط التوصيل الذي يسمح

للإلكترونات أن تنتقل إليه إذا استطاعت ومقدار الفصل E_g بين الشريطين يعرف بالشريط المحذور حيث يحظر تماماً على الإلكترونات أن تتخذ قيمة من قيم الطاقة به، بل تعبره فقط إن قدرت على ذلك تسمى هذه المواد بأشباه الموصلات.

في الشكل (ب) يتراكب كل من شريطي التكافؤ والتوصيل وينعدم بذلك الشريط المحذور وتعرف هذه المواد بأشباه الفلزات.
أما في الشكل (ج) فيكون شريط التكافؤ مشغولاً لنصفه بالإلكترونات ومفصلاً عما يعلوه من شريط التوصيل وهذا ما يؤدي إلى التوصيل الكهربائي المنخفض وهي صفة مميزة للمواد الفلزية.



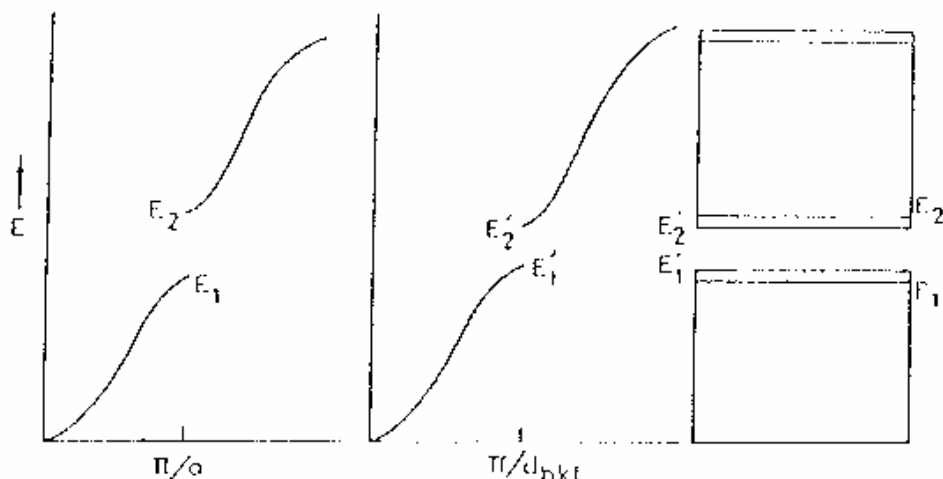
يختلف عرض الشريط المحذور تبعاً لاختلاف الاتجاهات داخل البلورة وفقاً لإحداثيات ميلر $\langle hkl \rangle$ على سبيل المثال: شكل التالي تمثل E_1 قيمة طاقة شريط التكافؤ E_2 قيمة طاقة شريط التوصيل في الاتجاه $\langle 100 \rangle$ داخل بلورة مكعبة وتمثل E'_1 , E'_2 تلك القيم المناظرة ولكن في اتجاه آخر وليكن $\langle hkl \rangle$ في نفس البلورة.

يتبين من ذلك أن:

$$E_g = E_2 - E_1$$

الشريط المحذور في الاتجاه $\langle 100 \rangle$

الشريط المحظور في الاتجاه $\langle hkl \rangle = E'_g = E'_2 - E'_1$
 ومنه نجد أن عرض الشريط المحظور E_g في الحالة الأولى أكبر منه في الحالة الثانية.



شكل (١٠ - ٥): اعتماد مستويات الطاقة المتاحة للإلكترونات في الجوامد على الاتجاهات البلورية المختلفة

يفسر التوصيل الكهربى في الجوامد وفقاً للنموذج الشريطى، بانتقال الإلكترونات من قمة شريط التكافؤ خلال الشريط المحظور إلى شريط التوصيل. تعتمد في ذلك على قدر الطاقة المثيرة في شريط التكافؤ وحركية الإلكترونات فيه إضافة إلى عرض الشريط المحظور E_g فإذا كانت قيمة E_g كبيرة إلى الحد الذي يصعب معه على الإلكترون اجتيازه بطاقته الحرارية عند درجات الحرارة العالية كانت المادة عازلاً وإذا أصبحت قيمة E_g مكافئة للطاقة الحرارية للإلكترون (KT) حيث K ثابت بولتزمان T درجة الحرارة المطلقة اعتبرت المادة من أشباه الموصلات الذاتية.

لقد افترض حتى الآن امتلاء مستويات الطاقة المتاحة للإلكترونات في شريط التكافؤ إلا أن ظاهرة التوصيل الكهربائي تعتمد بشكل مباشر على الكيفية التي تتوزع بها الإلكترونات في مستويات الطاقة المتاحة. وتحدد هذه الكيفية بدورها على إحصاء فيرمي - ديراك.

إحصاء فيرمي - ديراك Fermi - Dirac Statistics:

يمكن تقسيم طاقة الجسيمات الميكروسكوبية في تجمعاتها إلى قسمين أساسيين طبقاً لمسلكها الفيزيائي هما البوزونات والفرميونات. وتشمل البوزونات الفوتونات والفونونات وجسيمات أخرى يكون عدد كم اللف المغزلي لها جميعاً مساوياً $m\hbar$ أما الفرميونات فتشمل الإلكترونات والبروتونات والنيوترونات وجسيمات أخرى يكون عدد كم اللف المغزلي لها $(n + 1/2)\hbar$ حيث تتخذ n قيم $0, 1, 2, 3, \dots$.

تميل الفرميونات في أية منظومة إلى الذاتية الخصوصية فإذا ما شغلت بعض المستويات الكمية بعدد من الفرميونات حجت تماماً على غيرها، وهذا هو جوهر قاعدة باولي للاستبعاد وقد اكتسبت الفرميونات اسمها نتيجة لخضوعها في توزيعاتها الإحصائية لإحصاء فيرمي - ديراك. وطبقاً لهذا الإحصاء فإن احتمال شغل مستوى الطاقة E_i يعطي بالعلاقة:

$$F(E_i) = \frac{1}{[\exp(E_i - E_f)/kT] + 1}$$

حيث تمثل K ثابت بولتزمان، T درجة الحرارة المطلقة، E_f مستوى طاقة فيرمي. كما تعرف الدالة $F(E)$ بدالة فيرمي - ديراك وللتعرف على خصائص هذه الدالة أنه:

(أ) عند درجة الصفر المطلق أو بالقرب منه:

$$E_i < E_f, \quad F(E_i) = 1$$

(ب) عند درجات الحرارة العالية يكون:

$$E_i > E_f, \quad F(E_i) = 0$$

(ج) وعندما تكون:

$$E_i = E_f, \quad F(E_i) = 1/2$$

يعني ذلك أنه في درجات الحرارة المعتادة تكون المستويات ذات الطاقة الأقل E_f مشغولة، بينما تلك التي تزيد قيمتها عن E_f تبقى دون ذلك، كما يوضحه شكل (٥-١١).

ولإيجاد العلاقة بين قيمة E_f وكثافة إلكترونات التوصيل n في فضاء المتجه \vec{k} وجب الأخذ بشروط ابتدائية مفادها:

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x}, \quad k_y = \frac{2\pi}{L_y}, \quad k_z = \frac{2\pi}{L_z}$$

حيث تمثل L_x, L_y, L_z أبعاد خلية مستطيلة الشكل من المادة حجمها $(V = L_x L_y L_z)$ وبذلك يكون متوسط الحجم المشغول بمستوى طاقة مفرد في

فضاء المتجه \vec{k} هو:

$$k_x k_y k_z = \frac{(2\pi)^3}{L_x L_y L_z} = \frac{8\pi^3}{V}$$

العوامل المؤثرة على الموصلية الكهربائية:

تتلخص هذه العوامل فيما يلي:

- ١- درجة الحرارة.
- ٢- العيوب البلورية والشوائب.
- ٣- الإشعاعات الكهرومغناطيسية.

تتصف الفلزات بوفرة في إلكترونات التوصيل ويظل عددها دائماً ثابتاً لا يعتمد على ما بالمادة من شوائب.

عند درجات الحرارة المنخفضة تكون قيمة زمن الاسترخاء t كبيرة، حيث تهتز الأيونات الفلزية في حركات توافقية، ومع زيادة درجة الحرارة تزداد ساعات الذبذبة بشدة وبصيغة غير توافقية وتعمل الأيونات المهتزة كمراكز تشتت بدرجة أعنف مما كان عليه قبل التسخين ونتيجة لذلك تقل قيم كل من متوسط

زمن المسار الحر والحركية وزمن الاسترخاء، وتنخفض قيمة الموصلية الكهربائية σ كلما ارتفعت درجة الحرارة.

على الجانب الآخر تظل أشباه الموصلات تسلك مسلك مادة عازلة عند درجات حرارة أقل من (E_g/k) وعند درجات الحرارة العالية تدفع الاستثارة الحرارية الإلكترونات إلى شريط التوصيل الفارغ فتزداد بذلك قيمة الموصلية بطريقة أسية مع زيادة درجة الحرارة. إضافة لذلك فإن الثقوب الموجودة في شريط التكافؤ والناجمة عن مغادرة الإلكترون لها تساهم أيضاً في عملية التوصيل الكهربائي، تسمى هذه النوعية من التوصيل في أشباه الموصلات بالتوصيل الكهربائي الذاتي، وتتميز بها البلورات الأحادية من أشباه الموصلات النقية مثل السليكون والجرمانيوم.

فإذا ما طعم شبه الموصل النقي بشائبة ما، تزداد قيمة الموصلية الكهربائية بشكل ملحوظ فعلى سبيل المثال تؤدي إضافة كمية صغيرة كجزء من بليون جزء من عنصر الجاليوم Ga أو الزرنيخ As إلى السليكون أو الجرمانيوم إلى زيادة الموصلية الكهربائية بقدر رتبتين أو ثلاث رتب في قيمتها. يعرف هذا النوع من الموصلية في أشباه الموصلات المشابه بالتوصيل العارض (غير الذاتي).

وتؤثر الإشعاعات الكهرومغناطيسية بدورها بشكل فعال على موصلية أشباه الموصلات الذاتية. إذ عند تسليط ضوء أو أشعة تحت الحمراء على عدد منها، فإنها تبدي زيادة في الموصلية الكهربائية عما هي عليه في حالة العتامة وتعرف هذه الظاهرة بالتوصيل الضوئي وهناك وصلات مفضلة كوصلة فلز مع شبه موصل ذاتي وكذلك وصلة شبه موصل ذاتي بآخر وهذه تبدي عند إضاءتها تياراً كهربياً في اتجاه واحد دون غيره تعرف هذه الظاهرة بالتقويم وتعزي إلى ظاهرة شوتكي الفوتوفولطية ولها فوائد جمة في تصنيع الخلايا

الشمسية. هناك أيضاً أقطاب كهربية من شبه موصل ذاتي مثل ألفا أكسيد الحديد $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ تبدي عند إضاءتها قدرة على تحليل المياه.

فكرة الثقب (الشغرة) الموجب **The idea of Positive Hole**:

تتحرك الإلكترونات في شبه الموصلات في شريط التوصيل الفارغ كما تتحرك في شريط التكافؤ شبه الممتلئ وعند غياب المجال الكهربائي يمكن وصف كثافة تيار إلكترونات شريط التكافؤ بالعلاقة:

$$J = -ne\bar{v} = -ne(1/n \sum_i v_i) = 0 \\ = -e \sum_i v_i = 0$$

إذا ما فقد إلكترون واحد ولتكن رتبته j عند قيمة الشريط فإن:

$$J = -e(v_j + \sum_{i \neq j} v_i) = 0$$

وتصبح العلاقة على الصورة:

$$J = -e \sum_{i \neq j} v_i = ev_j$$

تعني هذه النتيجة أن كثافة التيار كهربي من كل إلكترونات شريط التكافؤ قد تمثل بكثافة تيار شحنة واحدة موجبة تتميز بكتلة فعالة سالبة إذا اثر عليها بالمجال الخارجي تعرف هذه الشحنة الموجبة بالثقب أو الشغرة Hole.

تتعين الموصلية الكهربية الكلية لشبه الموصل الذاتي بمساهمة كل من كثافة الشحنة السالبة من الإلكترونات n ذات الحركية μ_e وكثافة الشحنة الموجبة للثقوب p ذات الحركية μ_p وتمثل بالعلاقة:

$$\sigma = n|e|\mu_e + p|e|\mu_p$$

أثر درجات الحرارة على الحركية:

سبق تعريف الحركية بأنها متوسط سرعة الدفع لوحدة المجال الكهربائي، وهي موجبة لكل من الإلكترونات والثقوب، على الرغم من أن اتجاهي سرعتي

الدفع لهما متعاكسان وذلك بسبب اختلاف نوعي شحنتيهما خلال عملية التوصيل الكهربى بعضد تيار أحدهما تيار الآخر.

تتأثر الحركية في ارتباطها بدرجات الحرارة بعناصر التشتت في الجوامد يؤثر التشتت الناتج عن الفونونات على الحركية μ_{ph} تبعاً لقانون:

$$\mu_{ph} = A T^{3/2}$$

ويؤثر التشتت الناتج عن الشوائب μ_i تبعاً للقانون:

$$\mu_i = B T^{3/2}$$

حيث A , B ثابت، T درجة الحرارة المطلقة، عند تواجد عنصري

التشتت فإنهما يعملان معاً متوازيان وتعين الحركية المكافئة μ لهما من العلاقة:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{ph}} + \frac{1}{\mu_i} = \frac{T^{3/2}}{A} + \frac{T^{-3/2}}{B}$$

عند درجات الحرارة المنخفضة (أقل من درجة حرارة ديبياي) يتعاضد

دور التشتت بالشوائب بحيث يمكن معه إهمال دور الفونونات ويحدث العكس

عند درجات الحرارة المرتفعة وعلى ذلك نجد أنه:

عند درجات الحرارة المنخفضة تتغير الحركية تبعاً لـ $\mu \propto T^{3/2}$

وعند درجات الحرارة المرتفعة فإنها تتغير تبعاً لـ $\mu \propto T^{3/2}$

ويهمل دور الشوائب عند دراسة الحركية في المواد شديدة النقاء مثل

أشباه الموصلات الذاتية ويوضح شكل التالي التغير الملحوظ الذي يطرأ على μ

عند إضافة شوائب إلى هذه النوعية من المواد.

اثر درجات الحرارة على كثافة الشحنة:

يعتبر تغير كثافة الشحنة مع درجات الحرارة هو المسئول عن التغير

الأسى للموصلية الكهربائية مع درجة الحرارة في أشباه الموصلات. فإذا اعتبرنا

أن مستوى الطاقة الأرضي للإلكترونات يقع عند قمة شريط التكافؤ بحيث يكون

$E_v = 0$ فإن احتمال شغل الإلكترونات لشريط التوصيل يتحقق بتطبيق دالة فيرمي $F(E)$ وتتعين كثافة المستويات المتاحة لوحدة الحجم من العلاقة:

$$S(E) = \frac{N(E)}{V} = \frac{8\pi m^* e}{h^3} \sqrt{2m^* e(E - E_g)}$$

تبين هذه العلاقة أن الإلكترونات التي تفوق طاقاتها قدر طاقة الشريط المحظور E_g تنقز إلى شريط التوصيل وتساهم في الموصلية الكهربائية.

تعطي كثافة الإلكترونات n في شريط التوصيل عندئذ بالعلاقة:

$$n = \int_{E_g}^{\infty} S(E)F(E)dE$$

بالتعويض عن قمتي $S(E)$, $F(E)$ وحل التكامل عند درجات الحرارة المنخفضة نحصل على:

$$n = n_o \exp\left(\frac{E_f - E_g}{kT}\right)$$

حيث تمثل N_0 الكثافة الفعالة لمستويات طاقة الإلكترونات في شريط التوصيل وقيمتها:

$$n_o = 2 \left(\frac{2\pi m^* e kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

يتحدد احتمال شغل الثقوب في شريط التكافؤ من العلاقة:

$$F_h(E) = 1 - F(E) \frac{1}{1 + \exp[E_f - E]/kT]}$$

وكذلك كثافة المستويات المتاحة بالعلاقة:

$$S_h(E) = \frac{8\pi m^* h}{h^2} \sqrt{2m^* h E}$$

وبنفس الخطوات السابقة يمكن استنتاج قيمة كثافة الثقوب عند درجات الحرارة المختلفة من:

$$P = p_o \exp(-E_f / kT)$$

حيث تمثل p_0 الكثافة الفعالة لمستويات طاقة الثقوب وتعطي بالعلاقة:

$$p_o = 2 \left(\frac{2\pi m^* h kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

يتميز شبه الموصل الذاتي بتولد ثقب موجب لكل إلكترون ينطلق من شريط التكافؤ، وبذلك تصبح:

$$n = p$$

بالتعويض عن قيمتهما من المعادلات المناظرة: نحصل على:

$$E_F = 3/4 kT \ln \frac{m^*_h}{m^*_e} + \frac{E_g}{2}$$

تكشف هذه العلاقة في حالتها $T = 0$ ، $m^*_e = m^*_h$ تحتفظ E_F بالقيمة:

$$E_F = E_g/2$$

أن موقع مستوى طاقة فيرمي طبقاً لهذه العلاقة في شبه الموصل الذاتي يكون عند منتصف المسافة بين قمة شريط التكافؤ E_v وقاع شريط التوصيل E_c عند درجة حرارة الصفر المطلق أو عند تساوي كتلتي الإلكترون والثقب الفعالين.

لحساب كثافة الشحنة عند درجات الحرارة المختلفة نستخدم قيمتي p , n من المعادلتين السابقتين لنحصل على:

$$np = 4 \left(\frac{2\pi kT}{n^2} \right)^3 (m^*_e m^*_n)^{3/2} \exp(-E_g/kT)$$

هذه النتيجة لا تعتمد على E_F وحيث إن $n = p$ فإن:

$$n = p = \sqrt{np} = 2 \left(\frac{2\pi kT}{n^2} \right)^{3/2} (m^*_e m^*_n)^{3/4} \exp(-E_g/2kT)$$

$$\therefore p = N_o \exp(-E_g/2kT) \quad \text{أو}$$

وهذه دالة تتأثر بشدة مع درجة الحرارة، وفيها:

$$N_o = 2 \left(\frac{2\pi kT}{n^2} \right)^{3/2} (m^*_e m^*_n)^{3/4}$$

وهي دالة تتغير ببطء مع درجة الحرارة.

بالتعويض عن قيمتي p , n في المعادلة نحصل على قيمة الموصلية:

$$\sigma = N_o e (\mu_n + \mu_p) \exp(-E_g/2kT)$$

ويمكن كتابتها على الصورة:

$$\sigma = \sigma_0 \exp (-E_g/2kT)$$

حيث:

$$\sigma_0 = N_0 e (\mu_n + \mu_h)$$

تعتبر المعادلة عن تغير موصلية شبه موصل ذاتي مع درجة الحرارة المطلقة، إذ تزداد بشكل أسي مع الارتفاع في درجات الحرارة ويمكن الاستفادة منها عملياً رسم العلاقة بين كل من قيمتي $\ln \sigma$, $1/T$ ثم حساب طاقة التنشيط E_g اللازمة للتغلب على الشريط المحظور وذلك من ميل الخط المستقيم الناتج.

أشباه الموصلات العارضة **Extrinsic Semiconductors**:

عند إضافة شوائب ذرية إلى شبه موصل ذاتي Intrinsic Semiconductor نقي، تزداد مستويات الكم المتاحة بالقرب من حافتي شريطي التكافؤ والتوصيل. وتزداد تبعاً لذلك الموصلية بشكل ملحوظ وتعرف المادة عندئذ بشبه الموصل العارض.

فإذا أضيفت ذرات من عنصر خماسي التكافؤ مثل الفوسفور P أو الزرنيخ As أو الأنتيمون sb إلى بلورة رباعية التكافؤ مثل السليكون Si على سبيل المثال، فإن أربعة إلكترونات تكافؤ من الذرة الشائبة P تشارك أربع ذرات Si مجاورة. وتكون بذلك أربع روابط تساهمية. ويتأثر الإلكترون الخامس (الباقى) من P بكل من:

- ١- طاقة الجهد الدورية لشبيكة السليكون فتتحول كتلته من m_e إلى m_e^* .
- ٢- فائض الشحنة الموجبة على نواة ذرته P ووفقاً لنظرية بوهر في ذرة الأيدروجين يكتسب هذا الإلكترون طاقة ربط E_D تعطي بالعلاقة:

$$E_D = -\frac{m_e^* e^4}{8\epsilon_0^2 \epsilon^2 n^2 h^2} = -\frac{m_e^* e^4}{8\epsilon_0^2 \epsilon^2 h^2}$$

في هذه العلاقة وضعت $n = 1$ واختزلت طاقة الجذب الكهروستاتيكي E_D بسبب ثابت العزل الكهربائي ϵ للسليكون ϵ_0 تمثل ثابت العزل الكهربائي للفراغ

وتعرف هذه الذرة الشائبة بالمانحة Donor لأنها منحت الشبكة المضيفة (Si) إلكترونياً.

من معرفتنا لمقدار جهد التأين الأول لذرة الأيدروجين 13.6 eV وثابت العزل الكهربائي للسليكون 11.7 والكتلة الفعالة للإلكترون في هذه الشبكة $0.5 m_e$ تقريباً يمكننا حساب مستوى طاقة المنح وتساوي نحو 0.03 eV تحت قاع شريط التوصيل وذلك بافتراض ضالة نسبة الشوائب.

على الجانب الآخر إذا أضيفت شائبة ذرية من عنصر ثلاثي التكافؤ مثل البورون B أو الألومنيوم Al أو الجاليكوم Ga أو الأنديوم In إلى بلورة السليكون Si ينشأ هناك ثقب موجب الشحنة ذلك لن هذه الشوائب تتحد بالإلكترونات التكافؤية الثلاثة مع ثلاث ذرات مجاورة من السليكون وتكون بحاجة إلى إلكترون إضافي لتكملة الرابطة الرابعة مع ذرة السليكون في الشبكة وتكافئ هذه الحالة وجود شحنة موجبة تمثل الحالة الشاغرة أو الثقب، بفرض ضالة تركيز الشوائب وتكون طاقة ارتباط هذا الثقب بفائض الشحنة السالب على الذرة الشائبة شبيهة بطاقة الارتباط E_D وتسمى هذه الشوائب بالمكتسبة (المستقبلة) لسلبها إلكترونات من ذرات الشبكة المضيفة وتكون طاقة التأين لها نحو 0.05 eV تعزي الزيادة في الموصلية الكهربائية عندئذ للمادة إلى حركة الثقوب الموجبة في شريط التكافؤ.

مراحل تغير موصلية أشباه الموصلات مع درجات الحرارة مرحلة التوصيل الإلكتروني من ذرات الشوائب عند رفع درجة الحرارة فوق درجة حرارة الصفر المطلق. تظهر بعد ذلك مرحلة الاستنزاف وفيها تظل الموصلية ثابتة خلال مدى من درجات الحرارة يعرف بمدى الاستنزاف يتم فيه استنزاف إلكترونات التوصيل الموجودة في مستوى طاقة المنح. وأخيراً مرحلة التوصيل الذاتي وفيه تساهم الإلكترونات الموجودة في شريط التكافؤ في الموصلية

الكهربية بانتقالها إلى شريط التوصيل عبر الشريط المحظور وتتميز هذه المرحلة بزيادة في الموصلية الكهربائية.

يتغير كذلك موقع مستوى طاقة فيرمي مع زيادة درجة الحرارة من الصفر المطلق حيث يزاح لأسفل في شبه الموصل n ولأعلى في شبه الموصل p إلى أن يستقر عند منتصف الطريق من شريط التكافؤ وقاع شريط التوصيل كما في شبه الموصل الذاتي.

ظاهرة هول Hall Effect:

هناك عدد م الظواهر تعرف بالظواهر الجلفانو مغناطيسية تنشأ عن تفاعل الإلكترونات الحرة مع المجالات المغناطيسية الخارجية، منها تغير المقاومة الكهربائية بتأثير المجال المغناطيسي وظاهرة هول.

نفرض تياراً كهربياً كثافته J يمر في موصل معدني مستطيل الشكل عرضه a وسمكه b يتم اختيار نقطتين D , C على ضلعي الطول وفي منطقتيه الوسطى بحيث يكون فرق الجهد بينهما صفراً وفور التأثير بمجال مغناطيسي شدته B عمودياً على مستوى المستطيل يتولد فرق جهد V_H بين النقطتين D و C يسمى القوة الدافعة الكهربائية أو جهد هول Hall.

وقد بينت التجارب أنه عند شدة مجال مغناطيسي مناسبة وليست كبيرة جداً فإن:

$$V_H = R_H B J a$$

ويعرف ثابت التناسب $[L^3 Q^{-1}]$ بمعامل هول

وطريقة قياس جهد هول. إذا تحرك إلكترون من اليمين إلى يسار الشكل

بسرعة v في مجال مغناطيسي شدته B تتأثر بقوة لورنتز F_{Lor} حيث:

$$F_{Lor} = e \vec{v} \times \vec{B}$$

وإذا كانت B , V متعامدتين فإن:

$$F_{Lor} = e v B$$

وتسبب هذه القوة انحرافاً للإلكترون نحو النقطة D في الشكل نظراً لشحنته السالبة. كما تظهر شحنات تأثيرية موجبة عند النقطة المقابلة C فيتولد بين C , D فرق جهد V_H ومجال كهربائي يتجه من C إلى D وشدته.

$$\varepsilon_H = V_H/a$$

يؤثر هذا المجال بقوة قدرها:

$$F = e \varepsilon_H$$

على الإلكترونات المنحرفة وتعمل في عكس اتجاه قوة لورنتز فيبطل انحراف الإلكترونات وكذلك تراكم المزيد من الشحنات حين تصبح:

$$F = F_{Lor}$$

$$E \varepsilon_H = e v B$$

$$\therefore \varepsilon_H = v B$$

ويصبح فرق جهد "هول" $V_H = a v B$

ولكن كثافة التيار $J = e n v$

بالتعويض عن v نحصل على:

$$V_H = (1/ne) B J a$$

$$V_H = \mathcal{R}_H B J a$$

وهي المعادلة التجريبية التي أشير إليها. ويتعين معامل هول من العلاقة:

$$\mathcal{R}_H = 1/ne$$

هذه العلاقة برغم بساطتها إلا أنها عظيمة الأهمية عند دراسة التوصيل الكهربائي في الجوامد، إذ بمعرفة كل من قيمة \mathcal{R}_H وإشارتها يمكن تعيين كثافة ونوع الشحنة المساهمة في التوصيل الكهربائي بذلك تكون \mathcal{R}_H سالبة في أشباه الموصلات ذات النوع n وموجبة للنوع p.

إضافة لذلك إذا اقترنت هذه القياسات بقياسات الموصلية الكهربائية

($\sigma = ne \mu$) للموصل يمكن تعيين قيمة الحركية للشحنة الغالبة من العلاقة:

$$\mathcal{R}_H = \mathcal{R}_H \sigma$$

وتعرف هذه الحركة بحركية μ_H بحركية هول وقد تختلف عن حركية التوصيل $(\mu = e\tau / m_e)$.

وقد افترضنا عند استنتاج قيمة \mathcal{R}_H وأن كافة الإلكترونات لها نفس السرعة فإذا وضع في الاعتبار التوزيع الإحصائي للسرعة فإن:

$$\mathcal{R}_H = A/ne$$

حيث A ثابت يعتمد على آلية التشنت في البلورة وتتراوح قيمته بين 0.99 في التشنت بالذبذبات الحرارية للشبيكة في بلورة أيونية و 1.93 عند التشنت بفعل الشوائب.

أسئلة وتمارين على الفصل الرابع

س ١: أين يقع فاصل الاتزان في الموصلات وأشباه الموصلات والعوازل؟

في الموصلات يقع فاصل الاتزان في المنطقة المتداخلة بين شريط التكافؤ وشريط التوصيل أما في أشباه الموصلات فيقع في المنطقة التي تكون فيها الفجوة الممنوعة صغيرة. أما العوازل فيقع فاصل الاتزان في المنطقة التي تكون فيها الفجوة كبيرة.

س٢: سلك من النحاس طوله 10 cm ومساحة قطعة 5mm^2 كثافة التيار المار فيه 1 A/m^2 عدد الإلكترونات الموجودة في السلك لوحدة الحجم هي 1.0 أوجد السرعة الدفعية للإلكترون في السلك.

$$J = neVa$$

$$\Rightarrow V_a = \frac{J}{ne} = \frac{1}{1.014 \times 10^{24} \times 1.6 \times 10^{-19}} = 6.164 \times 10^{-6} \text{ m/s}$$

س٣: أوجد مقدار القابلية الحركية للإلكترون في السؤال السابق إذا كان فرق الجهد 1Vou.

$$\text{القابلية الحركية} = \text{السرعة الدفعية} / 0.1$$

$$\text{القابلية الحركية} = 6.164 \times 10^{-7} \text{ m}^2 / \text{V.s}$$