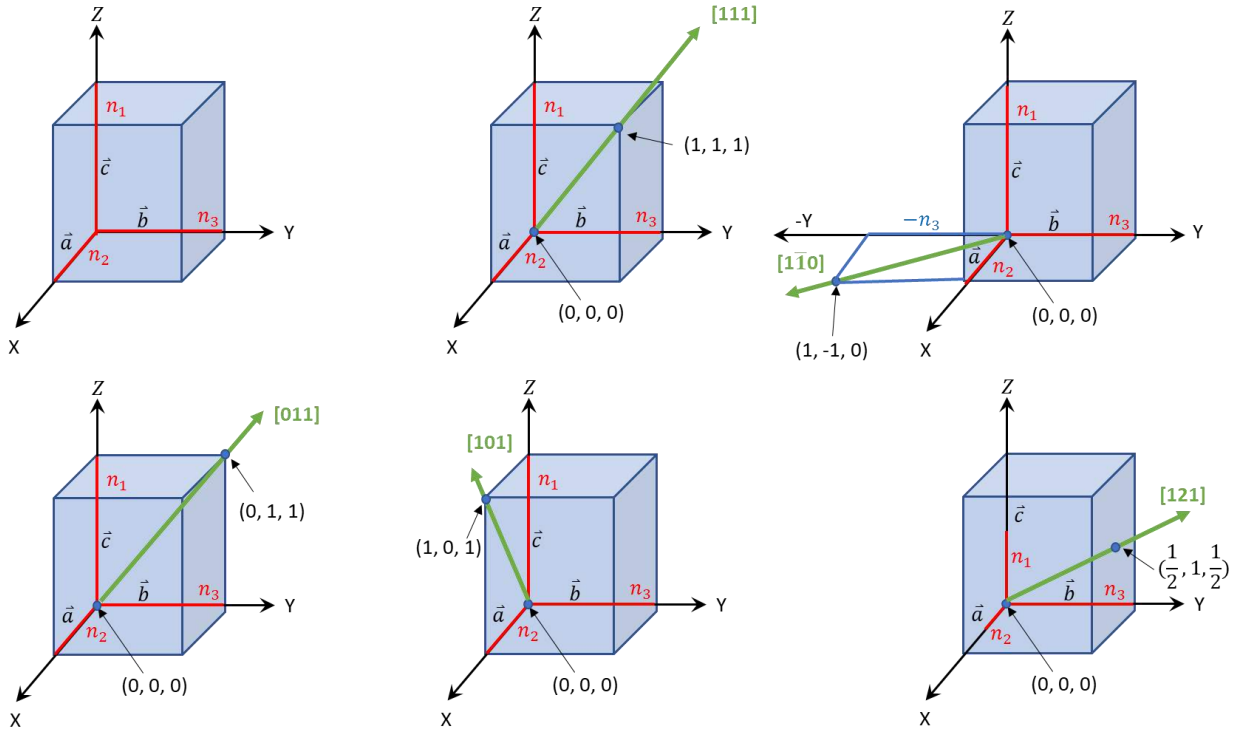
الاتجاهات في البلورة و المستويات البلورية Crystal Directions and Planes

اتجاهات البلورة Crystal directions

يمكن كتابة أي متجه شبيكة على النحو المعطى بالمعادلة رقم 1. يتم تحديد الاتجاهات في البلورات من خلال ثلاثة معاملات. نظرًا لأن جميع الخطوط المتوازية لها نفس الاتجاه ونفس المعاملات ، يمكن تحديد الخط المراد تسميته بالمعاملات مثل الخط الذي يحتوي على نقطة البداية في أصل خلية الوحدة و يتم تحديد نقطة النهاية على أنها على سطح وحدة الخلية المتوازية. ثم يتم تحديد الاتجاه من خلال الأعداد الصحيحة الثلاثة $[n_1 n_2 n_3]$. إذا كان للأرقام $n_1 n_2 n_3$ عامل مشترك، فسيتم حذف هذا العامل. على سبيل المثال ، يتم استخدام [111] بدلاً من [222] ، أو [100] بدلاً من [400]، حيث عندما نتحدث عن الاتجاهات، فإننا نعني مجموعة من الخطوط المتوازية ، والتي تكون متكافئة بسبب التناظر الانتقالي. يتم الإشارة إلى الاتجاه المعاكس بعلامة سالبة فوق الرقم. كما مبين في الأمثلة أدناه.



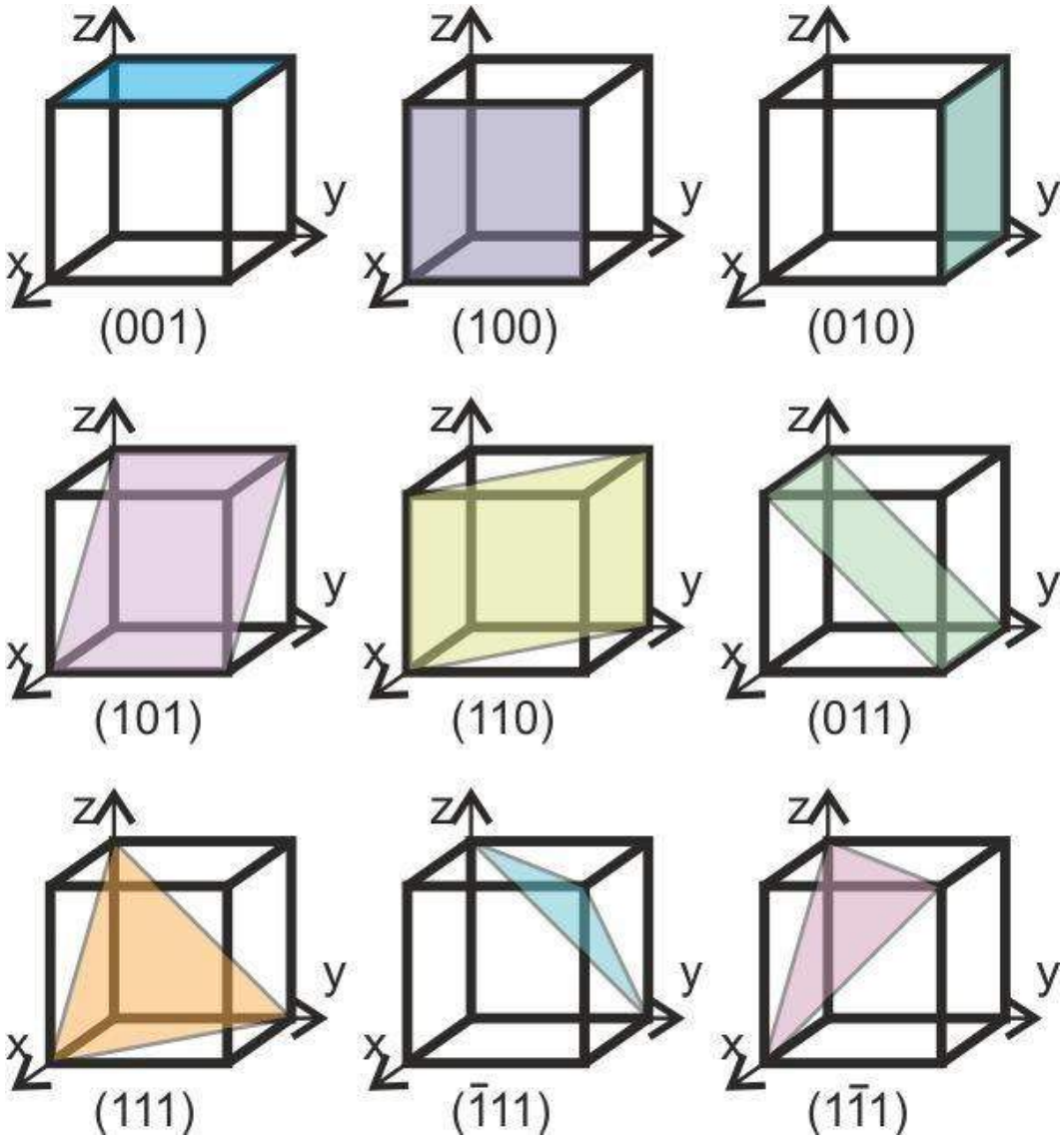
بعض الأمثلة على المتجهات البلورية

المستويات البلورية و معاملات ميلر Crystal Planes and Miller Indices

يتم تحديد اتجاه المستوى في الشبيكة باستخدام معاملات ميلر. لا تحدد معاملات ميلر مستوى واحدًا فحسب ، بل تحدد مجموعة لا حصر لها من المستويات المكافأة. تختلف الخواص الفيزيائية للمواد البلورية باختلاف اتجاهات البلورة أو مستويات البلورة. لذا أصبح من الضروري تحديد هذه الاتجاهات والمستويات البلورية عند دراسة الخواص الفيزيائية المختلفة. يمكن وصف هذه الاتجاهات والمستويات بواسطة احداثيات معينة تدعى معاملات ميلر Miller Indices نسبة للعالم الانجليزى ميلر. تحدد المستويات البلورية بإحداثيات ميلر طبقا للخطوات التالية

1. نختار نقطة أصل وثلاث محاور كمرجع .
2. نجد تقاطعًا للمستوى مع المحاور على طول المتجهات البدائية a و b و c. لنفترض أن هذه القطع المقطوعة هي X و Y و Z ، بحيث يكون X مضاعف كسري لـ a ، و Y هو مضاعف كسري لـ b و Z هو مضاعف كسري لـ c. لذلك يمكننا قياس X و Y و Z بالوحدات a و b و c على التوالي.
3. نقيس المسافة بين نقطة الأصل ونقطة تقاطع المستوي مع المحاور ولتكن A على المحور X ولتكن B على المحور Y و C على المحور Z ،فيصبح لدينا ثلاثة أعداد (XYZ) . من المحتمل ان تكو ن Aو B و C اعداد صحيحة سالبة او موجبة او كسرية.
4. نأخذ مقلوب قيم هذه الأعداد($\frac{1}{X}\frac{1}{Y}\frac{1}{Z}$) ونضرب كل مقلوب بأصغر عامل مشترك بحيث يحول جميع المقلوبات إلى أعداد صحيحة فيكون الناتج حينئذ هو معاملات ميلر لذلك المستوى. نضع المعاملات بين قوسين صغيرين من دون فارزة او إشارة بين هذه الأعداد وبذلك تكتب بالشكل (hkl) .على سبيل المثال، إذا اعترض المستوى X و Y و Z في النقاط 1 و 3 و 1 ، فسيكون معامل ملر لهذا المستوى (313).

ملاحظة: بالنسبة للبلورات المكعبة ، يكون الاتجاه [hkl] عموديًا على مستوى (hkl) له نفس المعاملات ، ولكن هذا لا ينطبق بشكل عام على الأنظمة البلورية الأخرى.



بعض الامثلة على المستويات البلورية

الشبيكة المقلوبة Reciprocal lattice

تمثل تحويل فورير Fourier Transformation لشبيكة عادية (برافيزية)، و عادة ما تمثل الشبيكة التي يجرى عليها التحويل أصغر ترتيب متكرر من المادة الصلبة في الفضاء الحقيقي المادي تعرف باسم «الشبيكة الحقيقة أو المباشرة»، بينما الشبيكة التي تقع في الفضاء المقلوب أو فضاء الزخم أو فضاء K $\left(\vec{K}-Space\right)$، تسمى بالشبيكة المقلوبة، مقلوب الشبيكة المقلوبة هي الشبيكة الحقيقية وذلك لأن الإثنان هما تحويل فورييه لبعضهما، رياضياً تمثل هاتين الشبيكتين متجهات تغاير وتضاد على التوالي. تلعب الشبيكة المقلوبة دوراً أساسياً في الدراسات التحليلية للمواد ذات التركيب الدوري، خاصة في نظرية الحيود للنيوترونات والأشعة السينية، وبالنسبة إلى شروط لاوي الفرق بين زخم فوتونات الأشعة السينية الساقطة على البلورة والمحادة يمثل متجه الشبيكة المقلوبة، نمط الحيود للبلورة يمكن أن يستعمل في تحديد متجهات الشبيكة المقلوبة، ومنها يمكن الوصول إلى ترتيب الذرات في تلك البلورة.

لمجموعة معينة من المتجهات الأساسية، هنالك مجموعة من المتجهات المقابلة لها في الشبيكة المقلوبة G، يرمز لهذه المتجهات ب $\vec{a}^*$ و $\vec{b}^*$ و $\vec{c}^*$ و تعرف كما يلي:

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b}\times\vec{c}}{\vec{a}.\vec{b}\times\vec{c}} \qquad (1)$$

$$\vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c}\times\vec{a}}{\vec{a}.\vec{b}\times\vec{c}} \qquad (2)$$

$$\vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a}\times\vec{b}}{\vec{a}.\vec{b}\times\vec{c}} \qquad (3)$$

تتميز متجهات الشبيكة المقلوبة بالخواص الاتية:

$$\left.\begin{array}{lll} \vec{a}.\vec{a}^* = 2\pi & \vec{a}.\vec{b}^* = 0 & \vec{a}.\vec{c}^* = 0 \\ \vec{b}.\vec{a}^* = 0 & \vec{b}.\vec{b}^* = 2\pi & \vec{b}.\vec{c}^* = 0 \\ \vec{c}.\vec{a}^* = 0 & \vec{c}.\vec{b}^* = 0 & \vec{c}.\vec{c}^* = 2\pi \end{array}\right\} \qquad (4)$$

توصف الشبيكة المقلوبة في الابعاد الثلاثة بالمتجه الاتي:

$$G = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \qquad (5)$$

حيث ان l و k وh هي اعداد صحية. كمثال على الشبيكة المقلوبة ، ناخذ شبيكة مكعبة بسيطة كمثال مع طول ضلع يساوي a . إذن ، فإن متجهات الشبيكة البدائية او الاساسية هي:

$$\vec{a} = \hat{\imath}a, \qquad \vec{b} = \hat{\jmath}a, \qquad \vec{c} = \hat{k}a \qquad (6)$$

فإن متجهات الشبيكة المقلوبة هي

$$\vec{a}^* = 2\pi\frac{\hat{\imath}}{a}, \quad \vec{b}^* = 2\pi\frac{\hat{\jmath}}{a}, \quad \vec{c}^* = 2\pi\frac{\hat{k}}{a} \qquad (7)$$

تتوافق متجهات هذه الشبكية مع شبيكة مكعبة بسيطة أخرى ذات معلم شبيكة (طول ضلع) يساوي $\frac{2\pi}{a}$.

لقد وجد أن الشبيكة المقلوبة للشبيكة المكعبة المتمركزة الوجه fcc هي شبيكة مكعبة متمركزة الجسم bcc والعكس صحيح .

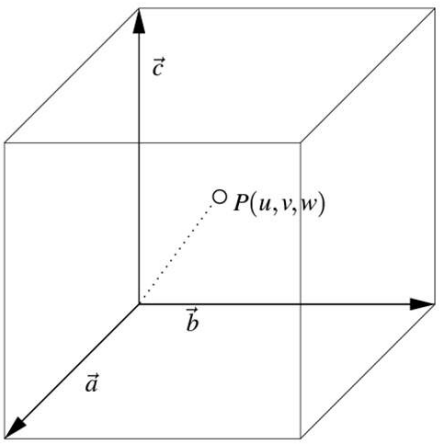
لاحظ أن معلمات ميلر تم تحديدها سابقًا باستخدم الأحرف h و k و l. حيث ان الحيود من المستوي (hkl) في الشبيكة البلورية يتوافق مع نقطة في الشبيكة المقلوبة و مع المعاملات h و k و l ؛ هذا المتجه الشبيكي المقلوب عمودي على المستوى المرافق (hkl).

فاذا علمنا أن متجهات الشبيكة الحقيقية R يمكن تمثيلها بالصيغة الاتية:

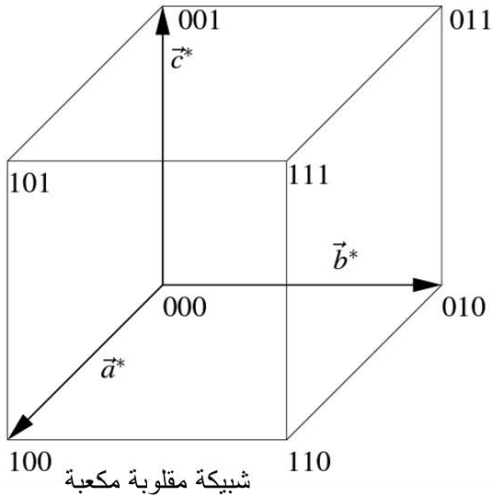
$$R = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \qquad (8)$$

حيث ان w و v و u هي اعداد صحيحة تمثل المسافة بين نقطة شبيكة و اخرى مجاورة. و من الخصائص أعلاه، نحصل على

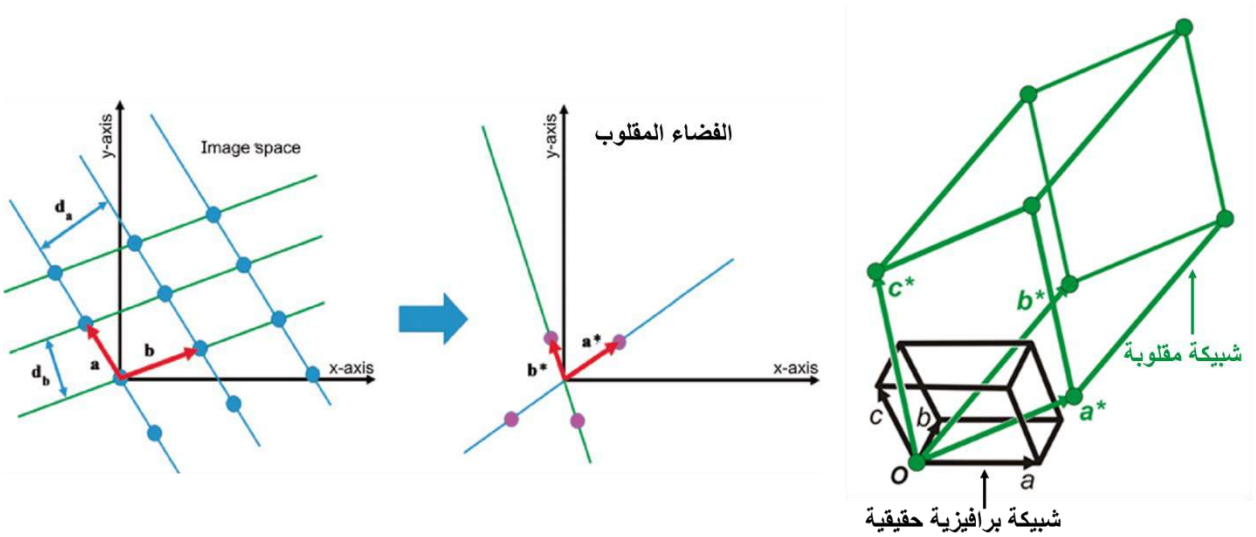
$$R.G = 2\pi.integer \qquad (9)$$



شبيكة بدائية مكعبة



شبيكة مقلوبة مكعبة



حجم الشبيكة المقلوبة V^* يتناسب مع حجم الشبكة البدائية V ويساوي

$$V = \vec{a}.\vec{b} \times \vec{c} \qquad (10)$$

$$V^* = \vec{a}^*.\vec{b}^* \times \vec{c}^* = \frac{(2\pi)^3}{V} \qquad (11)$$

تمرين: كم حجم الشبيكة المقلوبة لشبيكة اساسية مكعبة؟

العمليات المُنَشطة حرارياً Thermally Activated Processes

تعتمد العديد من العمليات الفيزيائية والكيميائية على درجة الحرارة و التي تخضع لقانون أرهينيوس Arrhenius Law . وفقًا لقانون أرهينيوس ، فإن المعدل الذي تحدث به العمليات الفيزيائية والكيميائية يتناسب مع $exp\ (-E_A\ /\ kT)$

حيث تمثل E_A طاقة التنشيط الحراري thermal activation energy

و k ثابت بولتزمان Boltzmann و الذي يساوي $8.617\ \times\ 10^{-5}\ eV\ K^{-1}$

و T هي درجة الحرارة المطلقة

تصف E_A الحاجز الطاقي الذي يجب التغلب عليه في عملية تغيير النظام من حالة مستقرة إلى أخرى. يشار إلى العمليات التي تظهر اعتمادها على درجة الحرارة اي على قانون أرينيوس على أنها نشطة حرارياً thermally activated. هذا السلوك هو نتيجة لخضوع الجسيمات لتوزيع ماكسويل بولتزمان Maxwell-Boltzmann distribution للميكانيك الإحصائية الكلاسيكية classical statistical mechanics .

عمليات تحول المادة من حالة الى اخرى هي عمليات نشطة حراريا. يمكن التعبير عن طاقة التنشيط او الحاجز الطاقي $\mathrm{E_A}$ بالعلاقة الاتية:

$$\mathrm{E_A} = \mathrm{U_{A^*}} - \mathrm{U_A} \qquad (12)$$

$\mathrm{U_A}$ الطاقة الكامنة للحالة المستقرة محليًا (الحالة شبه المستقرة)

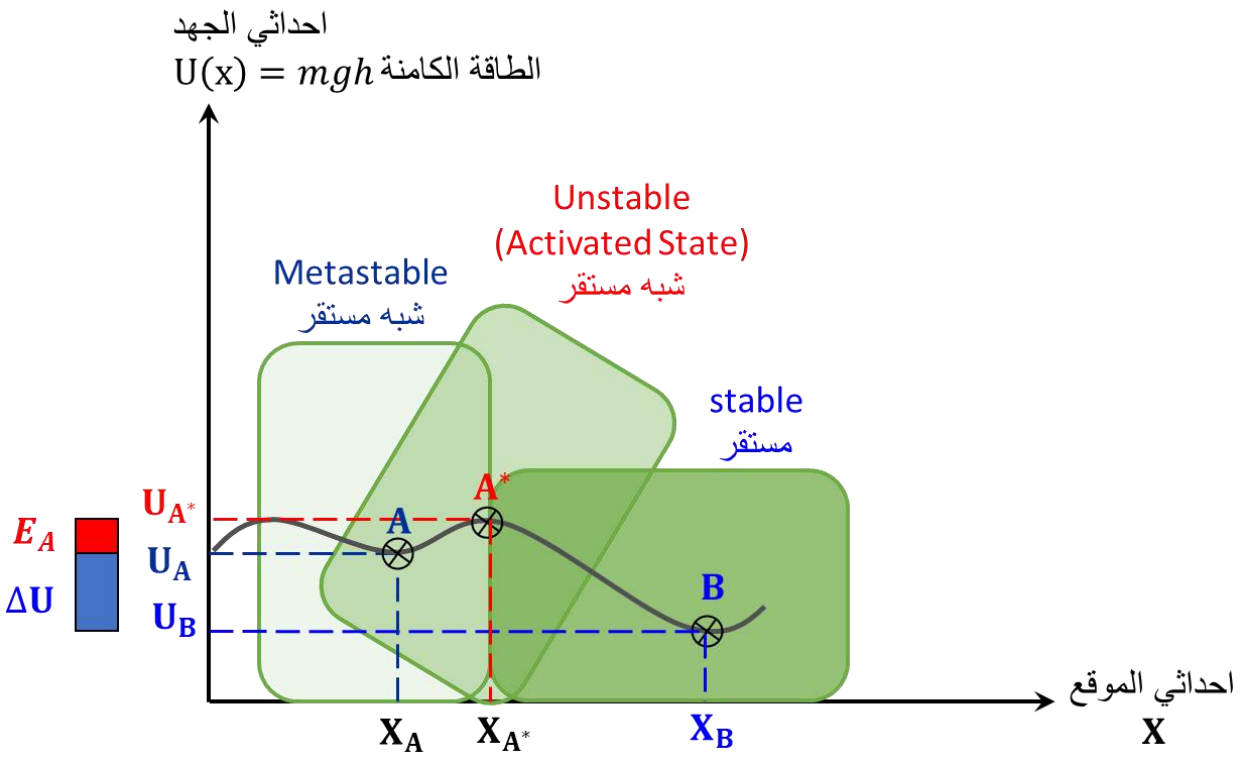
$\mathrm{U_B}$ الطاقة الكامنة للحالة المستقرة عالميًا (حالة مستقرة)

$\mathrm{U_{A^*}}$ الطاقة الكامنة للحالة الغير مستقرة

$\mathrm{U_{A^*}} - \mathrm{U_A}$ حاجز التنشيط (الطاقة المطلوبة)

$\mathrm{U_{A^*}} - \mathrm{U_B}$ الطاقة المتحررة بعد التنشيط الى الحاجز

$\mathrm{U_A} - \mathrm{U_B}$ صافي الطاقة المتحررة من عملية التنشيط

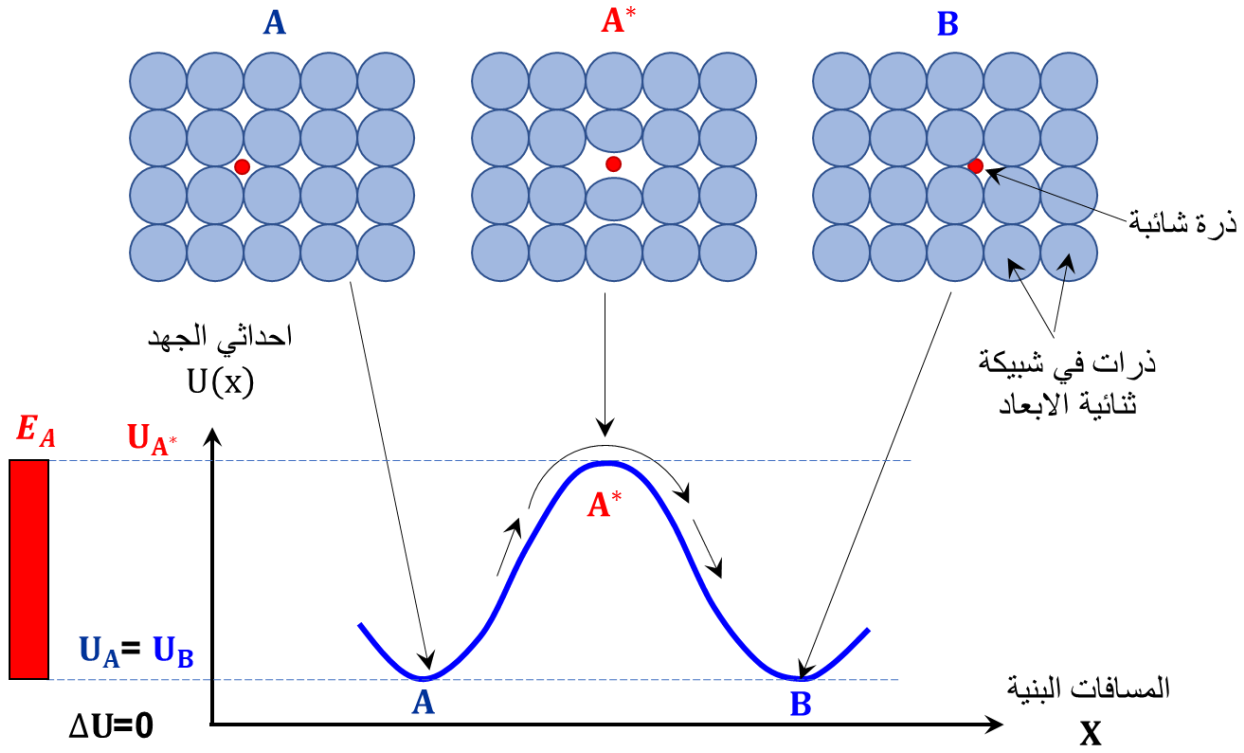


مخطط يوضح العلاقة بين الموقع و الطاقة الكامنة لمنظومة يبين الفرق في الطاقة عند تحول المنظومة من الوضع الشبه مستقر المستقر.

يتطلب إمالة صندوق بشكل متوازي اضلاع (مثلا ذو ارتفاع اكبر من طول و عرض القاعدة) الانتقال من الحالة الشبه مستقرة A ، الى الحالة الغير مستقرة (وقوف الصندوق على احد اركانه) A^* للطاقة E_A. بعد الوصول إلى A^* ، ينخفض الصندوق تلقائيًا و سريعا إلى الوضع المستقر B . تكون الطاقة الكامنة للحالة B أقل من A وبالتالي الحالة B أكثر استقرارًا من A.

مثال على عملية منشطة حرارياً Activated Process ، الانتشار الذري في المواد الصلبة Atomic Diffusion in Solids، و تحديداً الانتشار Diffusion ثنائي الأبعاد لذرة شائبة impurity في مادة صلبة. في هذه الحالة ، لدينا ذرة شائبة في الفراغ البيني بين الذرات في الحالة A ، تسمى موقع خلالي Interstitials. لاحظ الشكل ادناه. لانتشار ذرة الشائبة بشكل خلالي في بلورة من مسافة بينية معينة (مثلا من الموضع A) إلى مسافة بينية مجاورة (مثلا من الموضع B) ، يجب أن تمتلك هذه الذرة الشائبة طاقة لدفع ذرات البلورة الاصلية بعيدًا بحيث تستطيع ان تعبر الحاجز الطاقي والانتقال إلى الفراغ المجاور و الوصول إلى الموقع

الخلالي المجاور B. حاجز الطاقة الكامنة لحركة الذرة الشائبة من الحالة A إلى B يسمى بطاقة التنشيط E_A، كما مُعبر عنها بالمعادلة رقم 1.



مخطط يوضح العلاقة بين المسافات بين الذرات و الطاقة الكامنة لتركيب ثنائي الابعاد، يبين الفرق في الطاقة عند تحول المنظومة من وضع مستقر الى غير مستقر ثم مستقر مرة اخرى.

الانتشار الذري في المواد الصلبة Atomic diffusion in solids

الانتشار هي عملية توزيع جزيئات أو ذرات أو حبيبات مادة ما بشكل متساوٍ في فراغ أو في حيّز متاح أو تخللها خلال حاجز. ويتم الانتشار بانتقال الجزيئات أو الذرات من منطقة ذات تركيز عالي إلى منطقة ذات تركيز أقل حتى يتساوى تركيز الجزيئات في المنطقتين. تنشأ ظاهرة الانتشار بسبب الحركة الحرارية العشوائية لجزيئات المادة التي تصطدم مع بعضها البعض وتتباعد لتشغل جميع الحيز المتاح لها. يعتمد الانتشار على حركة الجزيئات العشوائية في الحيز، والتي تسبب تصادم الجزئيات مع بعضها البعض وابتعادها عن بعضها لملء أي حيّز متاح. تعتمد هذه الحركة على الطاقة الحرارية المخزونة في المادة. هذه الحركة هي من خواص المادة ولا تحتاج إلى طاقة خارجية، وهي من مميزات كل مادة تحت درجة حرارة فوق الصفر المطلق.

تتسبب طبيعة المادة و ميلها للاستقرار باقل طاقة كامنة، لملء كامل الحيز المُتاح لها بحركة المادة من المنطقة ذات التركيز العالي إلى المنطقة ذات التركيز المنخفض ولحركة بالاتجاه المعاكس من المنطقة ذات التركيز المنخفض إلى المنطقة ذات التركيز العالي، وذلك لكون الحركة عشوائية، إلا أن كثرة الجزيئات في جهة التركيز العالي تتسبب بتحرك عدد أكبر من الجزيئات تجاه جهة التركيز المنخفض، أي أن محصلة حركة الجزيئات يكون من المنطقة ذات التركيز العالي إلى منطقة التركيز المنخفض حتى يتساوى التركيزان فيحصل التوازن equilibrium، مما يعني تساوي الحركة في الاتجاهين.

يعتبر الانتشار الذري عملية تحتاج الى تنشيط حراري thermally activation . لنفترض حركة ذرة في شبيكة ثنائية الابعاد، كما موضح في الشكل ادناه. هنالك أربعة خيارات لذرة الشوائب للانتشار من الموقع الحالي في النقطة p إلى خلالي شاغر و مجاور، مثلا النقطة p'. بعد N من القفزات ، تم إزاحته ذرة الشوائب من الموضعها الأصلي النقطة p. لحساب الجذر التربيعي لمعدل الإزاحة root mean square displacement "L" ل N من القفزات، نفرض ان a هي أقرب مسافة بينية و ان θ_j تمثل الموضع الزاوي لذرة الشائبة بعد عمل j من القفزات؛ يمكن أن تاخذ θ_j القيم $0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$ باحتمالية متساوية. حيث تمثل N عدد صحيح، و *j* عدد صحيح يساوي ..... ,1, 2, 3، يبدأ بالعدد 1 و ينتهي عند N.

تمثل الإزاحة للقفزة الواحدة على المحور السيني مسقط المسافة البينية على المحور ، كما موضح في الشكل (d) ادناه ، اي

$$X = a\cos\theta \qquad (13)$$

بينما تمثل الإزاحة على المحور السيني بعد N من القفزات

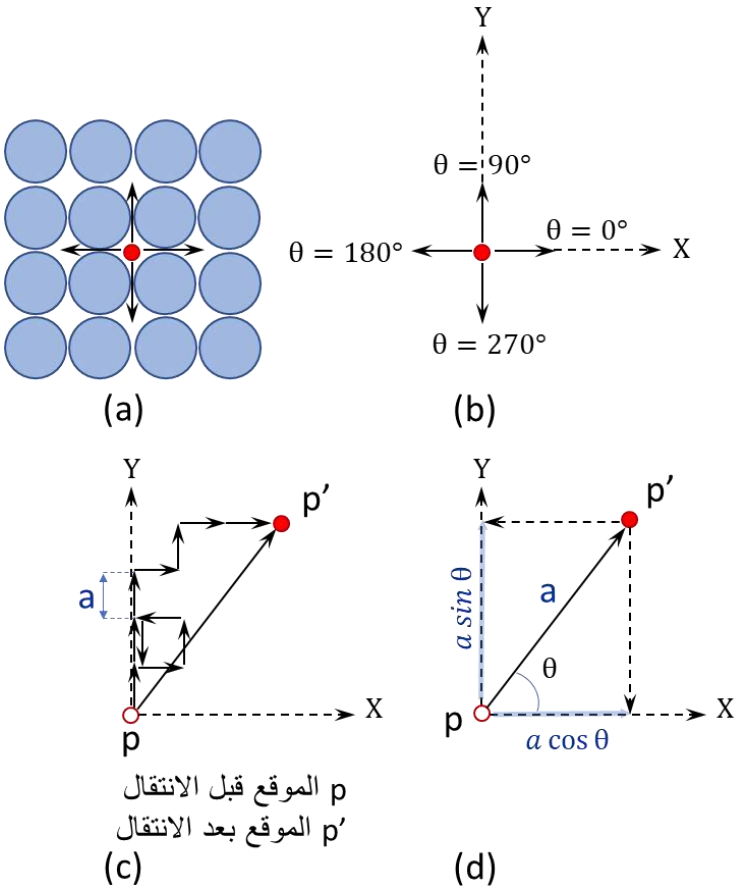
$$X = a\sum_{j=1}^{N}\cos\theta_j \qquad (14)$$

و بذلك فان مربع الإزاحة على المحور السيني بعد عدد كبير من القفزات N يعطى بالعلاقة الآتية:

$$X^2 = \left[a\sum_{j=1}^{N}\cos\theta_j\right]^2 \qquad (15)$$

إن محصلة مجموع الازاحات تساوي صفر وتبقى ازاحة واحد، اي ان نصف عدد القفزات (½N) تساهم بمقدار $X^2 = 0$، وان النصف الاخر من القفزات (½N) يساهم بمقدار $X^2 = a^2$، فان معدل مربع الإزاحات على المحور X يساوي:

$$\overline{X^2} = \frac{1}{2}a^2N \qquad (16)$$



مخطط يوضح الانتشار الذري في شبيكة ثنائية الابعاد.
a) ذرة شائبة في تركيب بلوري لشبيكة ثنائية الابعاد.
b) الاتجاهات المحتملة التي يمكن للذرة الشائبة ان تقفز خلالها.
c) مسار الشائبة بعد من القفزات.
d) التحليل الاتجاهي للازاحة المقطوعة من قبل الذرة الشائبة.

و بشكل مشابه فان الإزاحة الواحدة على المحور الصادي و التي تساوي مسقط المسافة البينية على المحور الصادي، اي

$$Y = a \sin\theta \qquad (17)$$

بينما تمثل الإزاحة على المحور الصادي بعد N من القفزات

$$Y = a \sum_{j=1}^{N} \sin\theta_j \qquad (18)$$

و بذلك فان مربع الإزاحة على المحور الصادي بعد عدد كبير من القفزات N يعطى بالعلاقة الآتية:

$$Y^2 = \left[a \sum_{j=1}^{N} \sin\theta_j\right]^2 \qquad (19)$$

و بشكل مشابه ايضا نجد ان محصلة مجموع الازاحات تساوي صفر وتبقى ازاحة واحد، اي نصف عدد القفزات (½N) تساهم بمقدار $Y^2 = 0$، وان النصف الاخر من القفزات (½N) يساهم بمقدار $Y^2 = a^2$ ، فان معدل مربع الإزاحات على المحور Y يساوي:

$$\overline{Y^2} = \frac{1}{2}a^2N \qquad (20)$$

و عليه فان الجذر التربيعي لمعدل مربع الإزاحة يساوي:

$$L^2 = \overline{X^2} + \overline{Y^2} = a^2N \qquad (21)$$

الانتشار الذري و معامل الانتشار Atomic Diffusion and Diffusion Coefficient

احتمالية p حدوث قفزة تعطى بالعلاقة الاتية

$$p = A\exp(-E_A / kT) \qquad (22)$$

حيث A هو عدد ثابت خالي من الوحدات.

و E_A طاقة التنشيط الحراري thermal activation energy تقاس بوحدة الالكترون.فولت eV

و k ثابت بولتزمان Boltzmann و الذي يساوي 8.617×10^{-5} eV. K^{-1}

و T هي درجة الحرارة المطلقة التي تقاس بوحدة الكلفن K.

افرض أن ذرة شائبة في موقع ما تهتز بتردد ν_0. يسمى هذا التردد بتردد محاولة الهروب attempt-to-escape-frequency وعادة ما تساوي قيمة هذا التردد تردد الفونونات و اللذي يساوي تقريبا $\nu_0 = 10^{12}$ Hz.

$$\omega = \nu_0 \exp(-E_A / kT) \qquad (23)$$

حيث ان ω تمثل المعدل الزمني الذي تستغرقة الذرة لعمل قفزة. و بذلك فان الزمن τ المستغرق لعمل N من القفزات يساوي:

$$\tau = \frac{N}{\omega} \qquad (24)$$

يرتبط الجذر التربيعي لمعدل الإزاحة بالزمن بالعلاقة الاتية:

$$L^2 = a^2N = a^2\,\omega\tau \qquad (25)$$

اما معامل الانتشار فيعرف بالعلاقة الاتية:

$$L^2 = a^2 N = a^2\ \omega\tau \qquad (26)$$

يُعرف معامل الانتشار diffusion coefficient و الذي يرمز له بالحرف D بالعلاقة الاتية:

$$D = \tfrac{1}{2} a^2\ \omega \qquad (27)$$

و يعبر عن الجذر التربيعي لمعدل الإزاحة root mean square (rms) displacement بالعلاقة:

$$L = (2D\tau)^{1/2} \qquad (28)$$

بما ان عملية الانتشار هي عملية مُنشطة حراريا، فان معامل الانتشار مُنشط حراريا ايضا، اي يمكن كتابته بعلاقة ارهينوس و كما يلي:

$$D = D_0 \exp\left(-E_A / kT\right) \qquad (29)$$

علماً ان D_0 تساوي:

$$D_0 = \tfrac{1}{2} a^2\ \nu_0\ A \qquad (30)$$

وهكذا تعتمد D على درجة الحرارة وكذلك على عملية الانتشار الذري التي تعتمد على D_0 و E_A.

بشكل عام يُعرف D على أنه حجم تدفق الانتشار لكل وحدة انحدار بالتركيز الذي يمكن وصفه بوحدات cm^2/s . و بالتالي يمكن ان يوصف بالعلاقة الاتية:

$$D = \frac{J}{dn/dx} \qquad (31)$$

تمثل J تدفق الجسيمات أو عدد الجسيمات $particles$ التي تعبر وحدة مساحة واحد لكل وحدة زمنية واحدة، والتي يمكن وصفها ب $\frac{particles}{cm^2.s}$

dn/dx انحدار تركيز الجسيمات ، والذي يوصف كالاتي:

$$[dn]\frac{1}{[dx]} = \frac{particles}{cm^3}.\frac{1}{cm} = \frac{particles}{cm^4}$$

مثال: يمكن حساب معامل الانتشار لذرات الفوسفور في بلورات السليكون Si اذا كان العامل $D_0 =$ $10.5\ cm^2/s$ وطاقة التنشيط $E_A = 3.69\ eV$ و عند درجة حرارة $1100\ C°$ كما يلي:

$$D = D_0 \exp(-E_A / kT)$$

$$D = (10.5\ cm^2\ s^{-1}) \times exp\,[-(3.69\ eV) / (8.617 \times 10^{-5}\ eV/K)(1100 + 273)K]$$

$$D = 3.0 \times 10^{-13} cm^2\ s^{-1}$$

و بعد خمس دقائق ، يمكن حساب الجذر التربيعي لمعدل الإزاحة L كما يلي:

$$L = (2D\tau)^{1/2}$$

$$L = [2(3.0 \times 10^{-13})(5 \times 60)\ cm^2]^{1/2}$$

$$L = 1.3 \times 10^{-5}\ cm = 0.13\ \mu m$$