العيوب البلورية Crystal defects

تتشكل البنية البلورية بسبب الحد الأدنى من الطاقة الكامنة الكهروستاتيكية electrostatic potential energy لمجموعة من الذرات المكونة لتلك البنية البلورية او البلورة. يعد التوازن بين عملية إنماء السطح البلوري ومصدر المادة الصلبة (على سبيل المثال ، بخار أو سائل) مهم جدا لإنماء بلورة مثالية و خالية من العيوب. على سبيل المثال، يجب أن تكون حرارة الصهارة متجانسة أثناء عملية التصلب وذلك من أجل إنتاج بلورة خالية من العيوب. يمكن أن تؤدي عمليات النمو باتجاه بعيد عن التوازن إلى تكوين تشوهات بلورية و عيوب و أشكال وتراكيب غير مستقرة. تنطبق مبادئ الديناميك الحرارية الكلاسيكية Principles of classical thermodynamics على البلورات بسبب العدد الكبير من الذرات المكونة لها، و نتيجة لذلك، وحتى في ظل أفضل الظروف الممكنة للنمو، فلا توجد بلورات مثالية. ففي ظل التوازن الحراري في درجة حرارة معينة، تتولد العيوب باستمرار أثناء النمو والتي يتم تلدينها و انتشارها وتوزيعها في البلورة إلى أن تتوازن تراكيز العيوب، وهذا التوازن يعتمد على درجة الحرارة. حتى العيوب الموجودة بتركيزات منخفضة جدًا يمكن أن تكون مهمة وتتحكم في الخصائص التركيبية و الإلكترونية للمواد الصلبة.

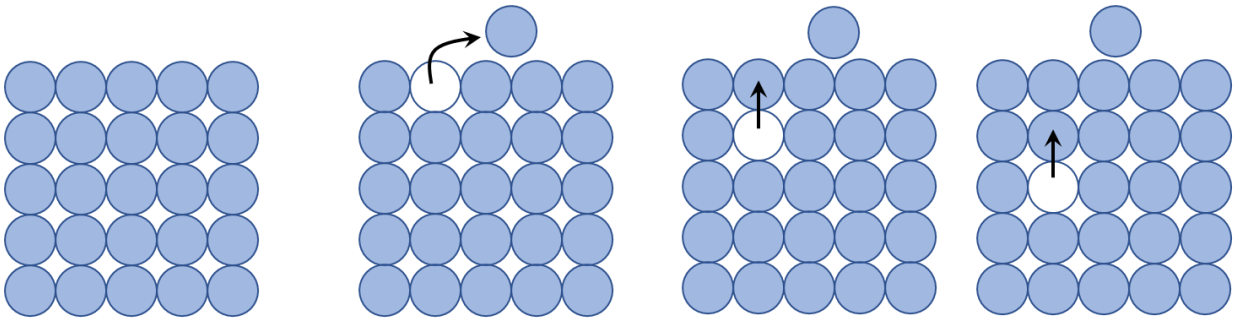
تصنف العيوب الى:

1. عيوب نقطية Point defects مثل الفجوات و الذرات الإضافية و عيوب شوتكي و عيوب فرنكل.
2. عيوب ذات البعد الواحد One dimensional (1D) defects، العيوب خطية Linear defects، مثل الانخلاع الحافي و برمي.
3. عيوب ذات البعدين Two dimensional (2D) defects، العيوب المستوية Planner defects، مثل عيوب الرص و حدود الحبيبات و التوائم.
4. عيوب ذات الثلاث ابعاد Three dimensional (3D) defects، العيوب الحجمية Volume defects، مثل عناقيد كبيرة لعيوب نقطية.

العيوب النقطية: الفجوات والشوائب Point Defects: Vacancies and Impurities

الفجوات Vacancies

قد تحتوي البلورات على فجوات (فراغات) ذرية عند درجة حرارة أعلى من الصفر المطلق، أي مواقع ذرات اصلية في شبيكة بلورية تفتقد إلى الذرات. تتكون هذه الفجوات لتحقيق شرط للتوازن الحراري، وبالتالي يسمى هذا النوع من العيوب البلورية بالعيوب الحرارية الديناميكية Thermodynamic defect. تهتز الذرات في البلورة حول مواضع توازنها، وجزء صغير جدًا من الذرات الموجودة على سطح البلورة يمكن أن يمتلك طاقة اهتزازية كافية للقفز إلى الوضع غير مستقر على السطح. يمكن للفجوة السطحية المتكونة أن تنتشر داخل المادة كما هو موضح في ادناه.



يتسبب الانتشار الذري في انتشار الفجوة الى مواقع اكثر عمقا داخل البلورة.

انتشار ذرة في وسط البلورة لملئ الفراغ/الفجوة مخلفة مكان الفجوة اخرى في مكان اعمق داخل البلورة.

ذرة نشطة على السطح تمتلك طاقة كافية لتكسير الاواصروالقفز إلى موضع جديد مجاور على السطح تاركة فجوة خلفها.

بلورة مثالية خالية من الشوائب

توليد الفجوات عن طريق انتشار الذرة على السطح والانتشار اللاحق للفجوات باتجاه عميق داخل البلورة Crystal bulk.

يخضع تركيز الفجوات الذرية n_v لإحصاء ماكسويل- بولتزمان Maxwell-Boltzmann statistics؛ و بذلك يمكن التعبير عنها بالعلاقة الاتية:

$$n_v / N \sim exp(-E_v / kT) \qquad (1)$$

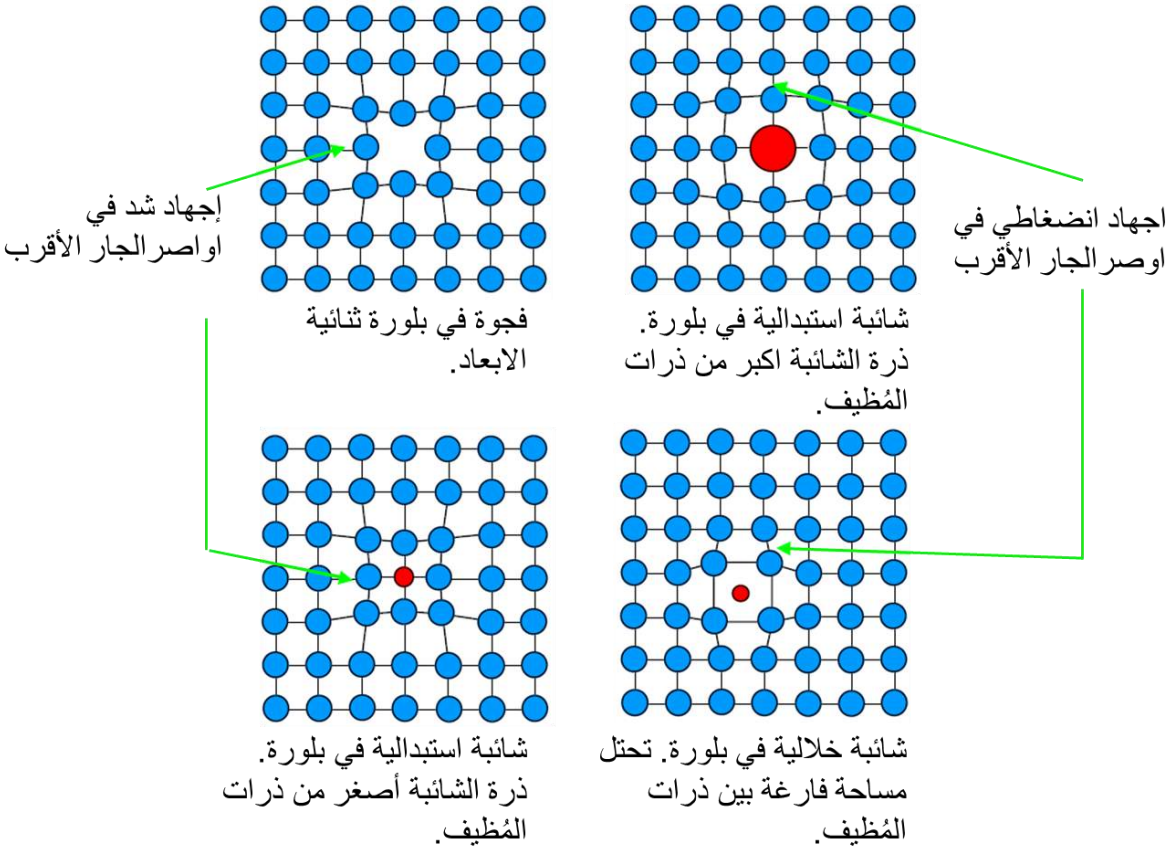
علما ان N هو التركيز الذري الكلي في البلورة و E_v هي الطاقة اللازمة لخلق فجوة على السطح. علامة "~" هي إشارة تدل على ان الناتج هو ناتج تقريبي لأن هنالك عامل تم إهماله لتسهيل الحسابات، على سبيل المثال تم إهمال الانحلال degeneracy في المستويات المختلفة في النظام.

يميل طول الاصرة إلى التوسع لذرات الجار الأقرب Nearest neighbor من الفجوة. وبالتالي، فإن الحجم الذي تحتله الفجوة أصغر من الحجم الذي تحتله الذرة المفقودة. بشكل عام، تتشوه الشبيكة البلورية على مسافات تساوي بضعة من معلمات الشبيكة عن مكان الفجوة. يسمى هذا التأثير إجهاد شبيكي lattice strain حول العيب النقطي. وبالتالي فإن الفجوات تؤدي إلى حدوث اضطراب في الشبيكة البلورية.

الشوائب Impurities

أما الشوائب (ذرات إضافية غريبة) فهي أيضًا تولد عيوبًا نقطية في المواد البلورية الصلبة، وقد تكون موجودة عن غير قصد unintentionally أو نتيجة للتطعيم المتعمد Intentional doping. فإذا استبدلت ذرة الشوائب بذرة البلورة المُظيفة host atom مباشرة، أي أن تحتل الذرة الشائبة لموقع أصلي في البلورة خالي من الذرات فإن الذرة الشائبة تسمى ذرة شائبة الاستبدالية أو تعويضية Substitutional impurity.

مثال على ذلك P في Si و الذي يكتب بالشكل Si: P. أما إذا احتلت الذرة الشائبة موقع بيني في الشبيكة البلورية فإن الذرة الشائبة تسمى ذرة شائبة بينية Interstitial impurity. مثال C في Fe الذي يكتب بالشكل Fe: C. كما موضح بالشكل ادناه.



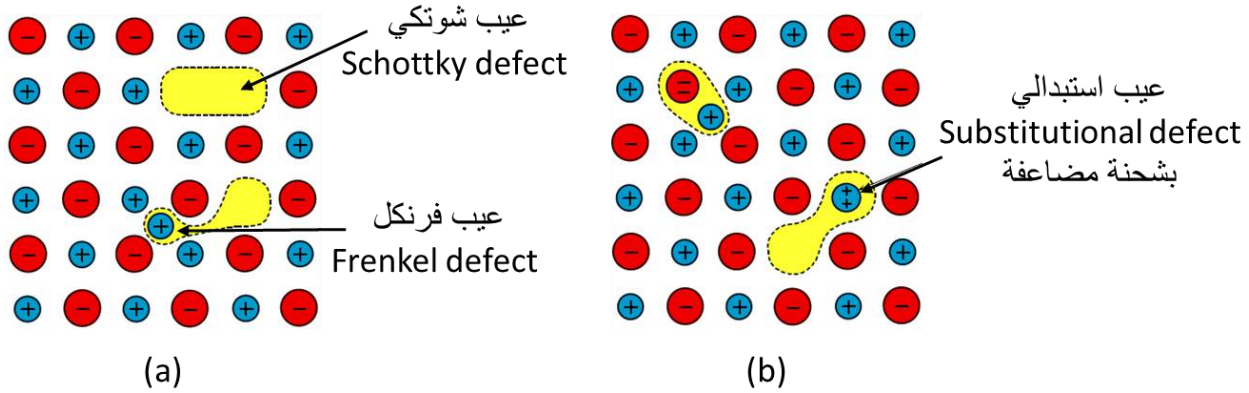
العيوب النقطية في التركيب البلوري ثنائي الأبعاد. نلاحظ أن المناطق المحيطة بالعيوب النقطية تتشوه و بذلك تصبح الشبيكة البلورية تحت تأثير الإجهاد.

العيوب النقطية في البلورات الايونية Point Defects in Ionic Crystals

يمثل فقدان الزوج أنيون-كاتيون (ايون موجب-ايون سالب) anion-cation pair من العيوب الشائعة في البلورات الأيونية، مثل $Na^+ + Cl^-$ في بلورة $NaCl$. يعتبر هذا النوع من العيوب متعادل كهربائيا Neutral defects و يعرف ايضا بعيوب شوتكي **Schottky defects**. عيوب شوتكي لها تأثير كبير على الخصائص البصرية والإلكترونية لبلورات الهاليدات القلوية Alkali halide.

هنالك نوع اخر من العيوب النقطية و التي يمكن ان تتواجد في البلورات الأيونية وهو عيوب فرنكل **Frenkel defect**، حيث يتم إزالة أيون واحد من موقعه المعتاد ليحتل موقعًا بينيًا. يشكّل الزوج "فجوة-شائبة خلالية" "Vacancy-interstitial" العيب الذي يُطلق عليه غالبًا زوج فرنكل Frenkel pair. فمثلا في بلورة كلوريد الفضة $AgCl$ الأيونية يكون عيب فرنكل Frenkel هو العيب السائد، حيث إن ايون الكلور

الموجب Ag^+ (الكاتيون) يترك موقعه الشبيكي ليحتل موضع خلالي، كما موضح ادناه. لاحظ ان هناك تجاذب إلكتروستاتيكي Electrostatic attraction بين الشائبة الخلالية التي تحمل شحنة موجبة و الفجوة التي تحمل شحنة سالبة.



عيوب نقطية في بلورات أيونية. (a) عيوب شوتكي و فرنكل. (b) عيوب استبدالية، نوعين من العيوب المتكونة بعد تأين ذرات شوائب استبدالية في بلورة أيونية.

يمكن أن تتواجد الشوائب الاستبدالية والخلالية معا في نفس الوقت في البلورات الأيونية، لكن بشرط أن تكون تراكيز العيوب بكميات معينة بحيث تحافظ على تعادل الشحنة الكهربائية الكلية. على سبيل المثال، إذا كانت الشوائب السائدة في بلورة كلوريد الصوديوم $NaCl$ هي أيون Mg^{+2} الموجب، فيجب تعويض الشحنة الموجبة الإضافية بعدد متساوٍ من ايونات الصوديوم Na^+ الموجبة (أو أيونات الكلور الخلالية السالبة Cl^- interstitials). وبالمثل، إذا كانت الشوائب السائدة عبارة عن أيون الاوكسجين السالب O^{-2} ، فسيتم الحفاظ على تعادل الشحنة بعدد متساوٍ من أيونات الكلور السالبة Cl^- (أو أيونات الصوديوم الموجبة Na^+ interstitials). يمكن أيضًا أن تتكون معقدات من الشوائب المتعادلة الشحنات مثل $NaCl: MgO$.

الفجوات في المعادن Vacancies in Metals

مثال: احسب تراكيز الفجوات في بلورة الألمنيوم Al المكبعة المتمركزة الأوجه FCC تحت درجة حرارة الغرفة (300 كلفن) وقريبة من درجة حرارة انصهارها (933 كلفن). علما ان الطاقة اللازمة لتشكيل فجوة هي 0.7 فولت.

At 300 K

$$n_v\ /N \sim exp(-E_v\ /kT)$$

$$\frac{n_v}{N} \sim exp\left(\frac{-0.7eV}{8.617\times10^{-5}\frac{eV}{K}\times300K}\right) = 1.74 \times 10^{-12}$$

At 933 K

$$\frac{n_v}{N} \sim exp\left(\frac{-0.7eV}{8.617\times10^{-5}\frac{eV}{K}\ \times933K}\right) = 1.65 \times 10^{-4}$$

التركيز الذري لبلورة الالمنيوم المكبعة المتمركزة FCC الاوجه هي

$$N = \frac{total\ number\ of\ atoms}{FCC\ volume\ (a^3)} = \frac{4}{(0.405\times10^{-7}\ cm)^3} = 6.02 \times 10^{22}\ cm^{-3}$$

Then, at 300 K

$$n_v = 1.05 \times 10^{11}\ cm^{-3}$$

At 933 K

$$n_v = 9.96 \times 10^{18}\ cm^{-3}$$

الفجوات في اشباه الموصلات Vacancies in Semiconductors

مثال: احسب تراكيز الفجوات في بلورة الجرمانيوم Ge المكعبة السداسية تحت درجة حرارة الغرفة (300 كلفن) وقريبة من درجة حرارة انصهارها (1211 كلفن). اذا علمت ان الطاقة اللازمة لتشكيل فجوة في بلورة الجرمانيوم Ge هي 2.2 فولت.

لاحظ ان الطاقة اللازمة لتوليد فجوة أعلى في أشباه الموصلات منها في المعدن، لماذا؟ (H.W)

At 300 K

$$n_v\ /N \sim exp(-E_v\ /kT)$$

$$\frac{n_v}{N} \sim exp\left(\frac{-2.2eV}{8.617\times10^{-5}\frac{eV}{K}\times300K}\right) = 1.10\times10^{-37}$$

At 1211 K

$$\frac{n_v}{N} \sim exp\left(\frac{-2.2eV}{8.617\times10^{-5}\frac{eV}{K}\times1211K}\right) = 6.98\times10^{-10}$$

التركيز الذري لبلورة الجرمانيوم المكعبة السداسية هي

$$N = \frac{total\ number\ of\ atoms}{volume\ (a.b\times c)} = \frac{8}{(0.566\times10^{-7}\ cm)^3} = 4.41\times10^{22}\ cm^{-3}$$

Then, at 300 K

$$n_v = 4.85\times10^{15}\ cm^{-3}$$

At 1211 K

$$n_v = 3.08\times10^{13}\ cm^{-3}$$

و خلاصة لما ذكر اعلاه فان:

الفجوة: عبارة عن حيز لذرة مفقودة ضمن الترتيب المتظم للشبيكة البلورية ويتكون كنتيجة للانحناء البلوري بسبب التذبذب الحراري.

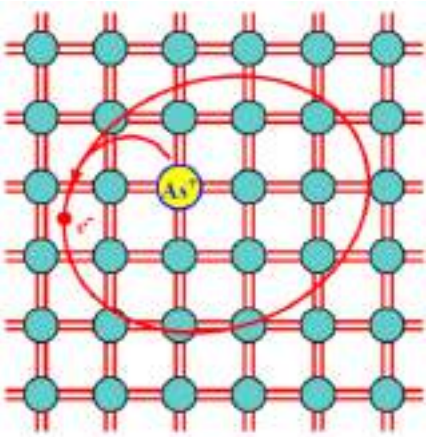
الذرات الإضافية: هو وجود ذرة إضافية داخل البنية البلورية وتسمى الشوائب وتكون على نوعين الذرات الاستبدالية وهي ذرات غريبة ليست من المعدن نفسه تحل محل أحد مواقع الذرات الأصلية والذرات البينية والتي تكون ذرات غريبة أو ذرات من المعدن نفسه وتشغل حيز ما بين الذرات الأصلية.

عيب شوتكي: هو عيب نقطي يحدث عندما تهاجر ذرة ما موقعها في الشبيكة البلورية وتستقر عند سطح البلورة ويحدث هذا بمراحل متعاقبة.

عيب فرنكل: هو أن تزال ذرة أساسية من مكانها في الشبيكة البلورية وتتموضع في موقع بيني ويتضمن زوجاً من العيوب خلق فجوة وذرة إضافية داخل البنية البلورية.

الشوائب ا الاستبدالية كمطعمات: أشباه الموصلات غير ذاتية التطعيم
Substitutional Impurities as Dopants: extrinsic semiconductors

يمكن تغير تركيز الحاملات carrier concentration عند إضافة تركيز صغير من الشوائب impurities إلى أشباه الموصلات، بحيث يزيد تركيز قطبية احد الحاملات على حساب النوع الآخر من الحاملات. حيث يمكن لحاملات الأكثر تركيزا أن تسيطر على خصائص نقل الشحنات charge transport لأشباه الموصلات. تسمى هذه أشباه الموصلات أشباه الموصلات غير ذاتية التطعيم. مثلا تؤدي إضافة شوائب خماسية التكافؤ (المجموعة الخامسة من الجدول الدوري) إلى بلورة السيليكون إلى إضافة إلكترونات طالما تدخل هذه الشوائب بشكل تعويضي او استبدالي داخل الشبيكة البلورية، أي مع أربعة جيران أقرب كما يحدث مع كل ذرة Si.



بلورة سليكون Si مطعمة بالزرنيخ As. تسمح إلكترونات التكافؤ الأربعة للزرنيخ بان تتأصر تمامًا مثل السليكون ولكن يبقى الإلكترون الخامس يدور ضمن مدار في موقع شبيكي في بلورة الزرنيخ. الطاقة اللازمة لتحرير الإلكترون الخامس الى حزمة التوصيل هي طاقة صغيرة.