

## العيوب وعدم انضباط نسب الذرات Defects Non-Stoichiometry

### (٥,١) عيوب نقطية - مقدمة

#### Point Defects - An Introduction

في بلورة تامة ستكون جميع الذرات في مواضعها الشبكية الصحيحة في التركيب. يمكن أن يوجد هذا الوضع فقط عند درجة الصفر المطلق 0 K. فوق 0 K تحدث عيوب في التركيب. قد تكون هذه العيوب ممتدة مثل الانخلاعات dislocations. تعتمد شدة المادة كثيراً جداً على وجود (أو غياب) عيوب ممتدة مثل الانخلاعات وحدود الحبة grain boundaries، لكن تقع مناقشة هذا النوع من الظواهر كثيراً جداً في نطاق علم المواد ولن تناقش في هذا الكتاب. يمكن للعيوب أن تحدث أيضاً عند المواضع الذرية المعزولة، تعرف هذه على أنها عيوب نقطية ويمكن أن تُعزى إلى وجود ذرة غريبة عند موضع معين أو إلى فجوة حيث عادة يتوقع أحد وجود ذرة. يمكن للعيوب النقطية أن يكون لها تأثيرات ملحوظة على الخواص الكيميائية والفيزيائية للمادة الصلبة. تقود الألوان الجميلة للأحجار الكريمة إلى شوائب ذرية في التركيب البلوري. تكون المواد الصلبة الأيونية قادرة على أن توصل الكهربية بميكانيكية أو آلية تعود إلى حركة أيونات ions خلال مواضع فجوة أيون بداخل الشبكية (يكون هذا على النقيض مع الموصلية الإلكترونية التي فحصناها في الفصل السابق والتي تعتمد حركة الإلكترونات).

### (٥,٢) العيوب وتركيزها

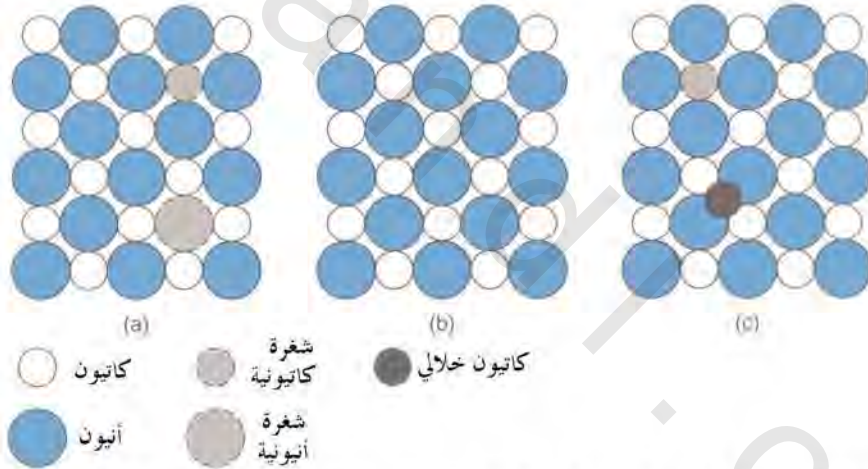
#### Defects and Their Concentration

تُصنف العيوب إلى نوعين: عيوب ذاتية intrinsic defects التي تكون تكاملية للبلورة المعنية - إنها لا تغير التركيب الإجمالي ولهذا تعرف أيضاً على أنها عيوب منضبطة نسب الذرات أو عيوب منضبطة stoichiometric defects في النسبة التركيبية وعيوب دخيلة extrinsic defects التي تنشأ عندما يتم غرس ذرة غريبة بداخل الشبكية.

## Intrinsic Defects أو ذاتية داخلية (٥, ٢, ١)

تُصنف العيوب الداخلية إلى صنفين: عيوب شوتكي Schottky defects التي تتكون من فجوات في الشبكية وعيوب فرنكل Frenkel defects، حيث تنشأ الفجوة بذرة أو أيون متحركاً داخل موضع خلالي.

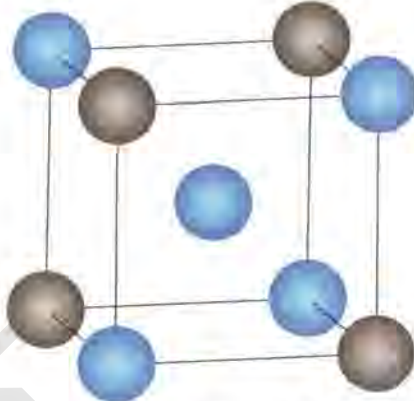
لمادة صلبة  $MX$  1:1 يتكون عيب شوتكي من زوج من موضع فجوة، فجوة كاتيونية وفجوة أنيونية. يُمثل هذا في الشكل رقم (٥, ١) (a) لنوع من تركيب هاليد قلوي: يجب لعدد الفجوات الكاتيونية والفجوات الأيونية أن يكون متساوياً للحفاظ على التعادلية الكهربائية. سوف يتكون عيب شوتكي لنوع  $MX_2$  من فجوة مُحَدثة بواسطة أيون  $M^{2+}$  بالإضافة إلى فجوتين أنيونيتين  $X^-$  وبالتالي تتعادل الشحنات الكهربائية. تكون عيوب شوتكي أكثر شيوعاً في النسبة الذرية 1:1 وتشمل أمثلة على بلورات تحتوي على هذه العيوب، ملح الصخر (NaCl) والورتنيت (Zns) وCsCl.



الشكل رقم (٥, ١). توضيح تخطيطي للعيوب النقطية الذاتية للتركيب  $MX$ : (a) زوج شوتكي (b) بلورة ثامة (c) زوج فرنكل.

يحدث عيب فرنكل عادة على شبكية تحثية واحدة فقط من البلورة ويتكون من ذرة أو أيون متحركاً داخل موضع خلالي بحيث يُكوّن فجوة. يوضح الشكل رقم (٥, ١) (c) هذا النوع من تركيب هاليد قلوي مثل NaCl، حيث يتحرك كاتيون واحد خارج الشبكية بداخل موضع خلالي. يكون هذا النوع من السلوك مشاهداً في AgCl، على سبيل المثال، حيث نشاهد كاتيون عيب فرنكل عندما تتحرك أيونات  $Ag^+$  من مواضعها ثمانية التناسق إلى

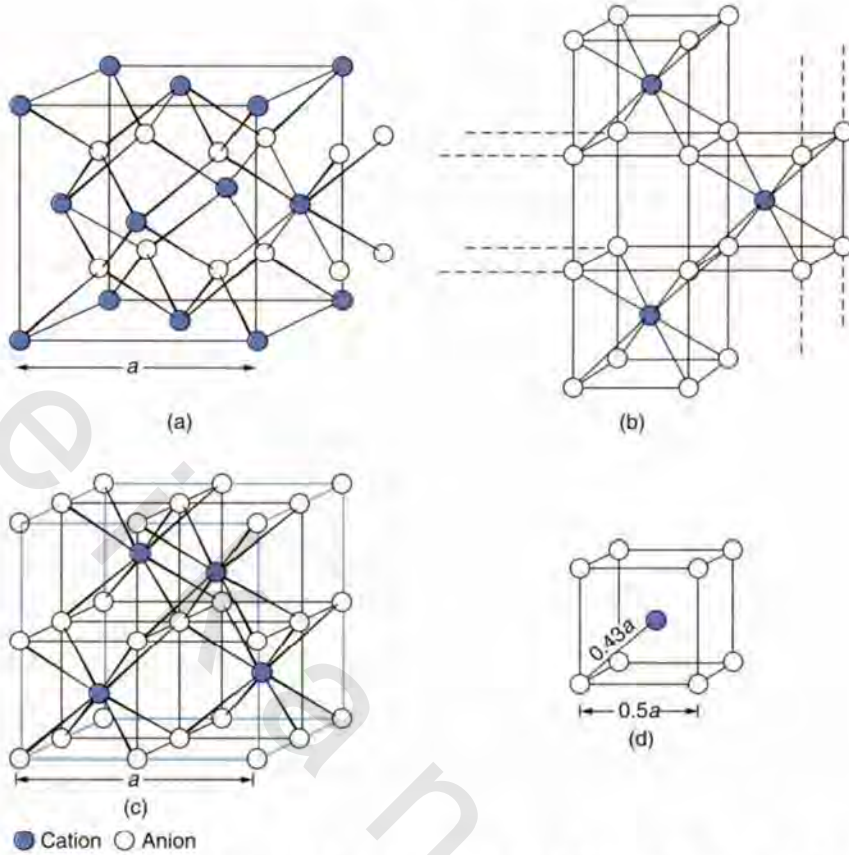
مواقع رباعية ويكون هذا موضحاً في الشكل رقم (٥,٢). يكون تكوين هذا النوع من العيب مهماً في العملية الفوتوغرافية حينما تتكون في AgBr الحساس للضوء المستخدم في المستحلبات الفوتوغرافية.



الشكل رقم (٥,٢). التناسق الرباعي لأيون  $Ag^+$  خلافي في AgCl.

من الأقل شيوعاً أن نرصد عيب أنيون فرنكل عندما يتحرك الأنيون إلى موضع خلافي. إن هذا بسبب أن الأنيونات تكون عادة أكبر من الكاتيونات في التركيب وبالتالي يكون من الصعب عليها أن تدخل موضعاً خلافياً مزدحماً بتناسق أقل.

يقع استثناء مهم لهذا التعميم في تكوين عيوب أنيون فرنكل في مركبات بتركيب الفلوريت مثل  $CaF_2$  (المركبات الأخرى المتوافقة مع هذا التركيب هي فلوريدات الأسترنشيوم والرصاص  $SrF_2$ ،  $PbF_2$  وأكاسيد الثوريوم، اليورانيوم، والزركونيوم، التي ستناقش مرة ثانية فيما بعد في هذا الفصل). إن أحد أسباب هذا هي أن الأنيونات يكون لها شحنة كهربية أقل من الكاتيونات وبالتالي لا تجد صعوبة أن تتحرك بالقرب من بعضها البعض. يقع السبب الثاني في طبيعة تركيب الفلوريت، الذي يُمثل مرة أخرى في الشكل رقم (٥,٣). ربما تتذكر (انظر الفصل الأول) بأنه يمكن التفكير فيه اعتماداً على نسق ccp من أيونات  $Ca^{2+}$  مع كل الفجوات الرباعية المشغولة بأيونات  $F^-$ . يترك هذا بالطبع كل الفجوات الثمانية الأكبر غير مشغولة، معطية تركيباً مفتوحاً جداً. يُصبح هذا واضحاً لو أعدنا رسم التركيب كما في الشكل (٥,٣) (c) اعتماداً على نسق مكعبي بسيط من أيونات  $F^-$ . تصبح خلية وحدة التركيب مكونة من ثمان ثُمانيات صغيرة مع أيونات  $Ca^{2+}$  شاغلة الثُمانيات بالتبادل. يكون المشهدان المختلفان متكافئين، لكن يُظهر الشكل (٥,٣) (c) المواضع الخلالية المحتملة بوضوح أكثر.



الشكل رقم (٥,٣). التركيب البلوري للفلوريت  $MX_2$ : (a) وحدة تركيب كترتيب ccp من الكاتيونات (b) و (c) نفس التركيب معاد رسمه كترتيب مكعبي بسيط من الأنيونات (d) أبعاد الخلية.

### (٥,٢,٢) تركيز العيوب The Concentration of Defects

تكون الطاقة مطلوبة لتكوين عيب. يعني هذا أن تكوين العيوب تكون دائماً عملية ماصة للحرارة **endothermic process**. قد يبدو من العجيب أن تكون العيوب موجودة في البلورات على الإطلاق، وتكون موجودة حتى عند درجات الحرارة المنخفضة، ولو بتركيزات صغيرة جداً. السبب في هذا هو أنه بالرغم من أن تكوين العيوب يتكلف طاقة، يكون هناك كسب متكافئ من الإنتروبيا. يتعادل إنثالبي تكوين العيوب هذا مع الكسب في الإنتروبيا بحيث أنه عند الاتزان يكون التغير الكلي في الطاقة الحرة للبلورة بسبب تكوين العيب مساوياً صفرًا طبقاً للمعادلة الآتية:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

النقطة المثيرة من الناحية الثرموديناميكية هي أننا لا نتوقع للمادة الصلبة المتبلورة أن تكون تامة، بعكس توقعاتنا من حيث التماثل والترتبة! عند أي درجة معينة يكون هناك اتزان عددي للعيوب في البلورة.

يعطى عدد عيوب شوتكي في بلورة بالتركيب MX بـ:

$$(٥,١) \quad n_s = N \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{2kT}\right)$$

حيث  $n_s$  هي عدد عيوب شوتكي لوحدة الحجم عند  $T$  K في بلورة بمواضع  $N$  كاتيون و  $N$  أنيون لوحدة الحجم؛  $\Delta H_s$  هو الإنثالبي المطلوب لتكوين عيب واحد. من السهولة استنتاج هذه المعادلات لتركيز الاتزان من عيوب شوتكي بدراسة التغير في إنتروبيا بلورة تامة بسبب إدخال عيوب. سوف يكون التغير في الإنتروبيا راجعاً إلى اهتزازات الذرات حول العيوب وأيضاً لترتيب العيوب. من الممكن تقدير هذا كميّاً، إنتروبيا التشكيل **configurational entropy** باستخدام طرق ميكانيكية إحصائية.

لو أن  $n_s$  هي عدد عيوب شوتكي لوحدة الحجم عند  $T$  K، من ثم سيكون هناك  $n_s$  فجوة كاتيونية و  $n_s$  فجوة أنيونية في بلورة محتوية على عدد  $N$  موضع كاتيني محتمل وعدد  $N$  موضع أنيوني محتمل لوحدة الحجم. نخبرنا صيغة بولتزمان Boltzmann formula أن إنتروبيا مثل ذلك النظام يعطى بـ:

$$(٥,٢) \quad S = k \ln W$$

حيث  $W$  عدد طرق توزيع عيوب  $n_s$  فوق  $N$  من المواضع المحتملة عشوائياً،  $k$  ثابت بولتزمان ( $1.380662 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ). تبين نظرية الاحتمالية أن  $W$  تعطى بـ:

$$(٥,٣) \quad W = \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

حيث  $N!$  هو مفكوك  $N$  وهو اختصار رياضي لـ:

$$N \times (N-1) \times (N-2) \times (N-3) \dots \times 1$$

من ثم سوف يكون عدد الطرق التي يمكن أن نوزع بها الفجوات الكاتيونية:

$$W_c = \frac{N!}{(N-n_s)!n_s!}$$

وبالمثل للفجوات الأنيونية:

$$W_a = \frac{N!}{(N-n_s)!n_s!}$$

يُعطى العدد الكلي لطرق توزيع هذه العيوب  $W$  بنتائج ضرب  $W_c$  و  $W_a$ :

$$W = W_c W_a$$

ويكون التغير في الإنتروبيا بسبب إدخال العيوب في بلورة تامة هكذا:

$$\Delta S = k \ln W = k \ln \left( \frac{N!}{(N-n_S)! n_S!} \right)^2 = 2k \ln \left( \frac{N!}{(N-n_S)! n_S!} \right)$$

يمكن أن نبسط هذا التعبير باستخدام تقريب ستيرلنج **Stirling's approximation** هكذا:

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

و يصبح التعبير (بعد المعالجة):

$$\Delta S = 2k \{ N \ln N - (N - n_S) \ln(N - n_S) - n_S \ln n_S \}$$

لو أن التغير في الإنتالبي عند تكوين عيب منفرد هو  $\Delta H_S$  ونفرض أن التغير في الإنتالبي لتكوين  $n_S$  من

العيوب هو  $n_S \Delta H_S$  حيث يُعطى التغير في الطاقة الحرة بالعلاقة:

$$\Delta G = n_S \Delta H_S - 2kT \{ N \ln N - (N - n_S) \ln(N - n_S) - n_S \ln n_S \}$$

عند الاتزان، عند درجة حرارة ثابتة  $T$ ، فإن طاقة جيبس Gibbs الحرة للنظام لا بد أن تكون نهاية صغرى

نسبة إلى التغيرات في عدد العيوب  $n_S$ ؛ لذلك:

$$\left( \frac{d\Delta G}{dn_S} \right) = 0$$

بالتالي:

$$\Delta H_S - 2kT \frac{d}{dn_S} [N \ln N - (N - n_S) \ln(N - n_S) - n_S \ln n_S] = 0$$

تكون  $N \ln N$  مقدار ثابت، ومن ثم يكون تفاضلها صفرًا ويكون تفاضل  $\ln x$  هو  $\frac{1}{x}$  و  $(x \ln x)$  هو  $(1 + \ln x)$

( $x$ ). عند التفاصيل نحصل على:

$$\Delta H_S - 2kT [\ln(N - n_S) + 1 - \ln n_S - 1] = 0$$

بالتالي:

$$\Delta H_S = 2kT \ln \left[ \frac{N - n_S}{n_S} \right]$$

$$n_S = (N - n_S) \exp\left(\frac{-\Delta H_S}{2kT}\right)$$

وحيث إن  $n_S \gg N$  يمكن تقريب  $(N - n_S)$  إلى  $N$ ، أخيراً نحصل على:

(٥,٣)

$$n_S \approx N \exp\left(\frac{-\Delta H_S}{2kT}\right)$$

لو عبرنا عن هذه المعادلة بكميات مولارية، تصبح:

(٥,٤)

$$n_S \approx N \exp\left(\frac{-\Delta H_S}{2RT}\right)$$

حيث تكون  $\Delta H_S$  الآن هي الإنثالبي المطلوب لتكوين مول واحد من عيوب شوتكي و  $R$  هو الثابت العام للغازات،  $8.314 \text{ J K mol}^{-1}$ . تكون وحدات  $\Delta H_S$  هي  $\text{J mol}^{-1}$ .

بتحليل مشابه، نجد أن عدد عيوب فرنكل الموجودة في بلورة  $MX$  يكون مُعطى بالتعبير:

(٥,٥)

$$n_F = (NN_i)^{1/2} \exp\left(\frac{-\Delta H_F}{2kT}\right)$$

حيث  $n_F$  هو عدد عيوب فرنكل لوحدة الحجم،  $N$  هي عدد مواضع الشبكية،  $N_i$  هي عدد الفجوات الخلالية المتاحة. يكون  $\Delta H_F$  هو إنثالبي تكوين عيب فرنكل واحد. لو أن  $\Delta H_F$  هو إنثالبي تكوين مول واحد من عيوب فرنكل يصبح التعبير:

(٥,٦)

$$n_F = (NN_i)^{1/2} \exp\left(\frac{-\Delta H_F}{2RT}\right)$$

يدون الجدول رقم (٥, ١) بعض قيم إنثالبي تكوين لعيوب شوتكي وفرنكل في بلورات مختلفة.

باستخدام المعلومات في الجدول رقم (٥, ١) ومعادلة (٥, ١) يمكن أن يكون لدينا الآن فكرة عن كم عدد

العيوب الموجودة في بلورة. افترض أن  $\Delta H_S$  يكون لها متوسط قيمة المدى  $5 \times 10^{-19} \text{ J}$ . بالإحلال في المعادلة (٥, ١)

نجد أن نسبة مواضع الفجوة  $\frac{n_S}{N}$  عند  $300 \text{ K}$  يكون  $6.12 \times 10^{-27}$ ؛ عند  $1000 \text{ K}$  يرتفع هذا إلى  $1.37 \times 10^{-8}$ . يظهر هذا

كم يكون تركيز عيوب شوتكي منخفضاً عند درجة حرارة الغرفة، حتى عندما ترتفع درجة الحرارة إلى  $1000 \text{ K}$ ،

سوف نظل نجد فقط رتبة الفجوة الواحدة أو الفجوتين لكل عشرات الملايين من المواضع!

يعتمد ما إذا كانت عيوب شوتكي أو فرنكل موجودة في بلورة أساساً على قيمة  $\Delta H$ ، يكون العيب ذو  $\Delta H$

أقل هو السائد. في بعض الأحيان من الممكن لكلا النوعين أن يتواجدا.

الجدول رقم (١، ٥). إنثالبي تكوين عيب شوتكي Schottky وفرنكل Frenkel في مركبات مختارة.

$\Delta H/ \text{eV}^*$	$\Delta H/ 10^{-19} \text{ J}$	المركب	
6.60	10.75	MgO	عيوب شوتكي
6.10	9.77	CaO	
2.34	3.75	LuF	
2.12	3.40	LiCl	
1.80	2.88	LiBr	
1.30	2.08	LiI	
2.30	3.69	NaCl	
2.26	3.62	KCl	
3.40	5.45	UO <sub>2</sub>	عيوب فرنكل
4.10	6.57	ZrO <sub>2</sub>	
2.80	4.49	CaF <sub>2</sub>	
0.70	1.12	SrF <sub>2</sub>	
1.60	2.56	AgCl	
1.20	1.92	AgBr	
0.7	1.12	$\beta$ -AgI	15

\* ترمز المراجع دائماً للقيم بوحدة eV، بالتالي تكون القيم الداخلة فقط للمقارنة  $1 \text{ eV} = 1.60219 \times 10^{-19} \text{ J}$ .

سوف نرى في قطاع لاحق، أنه لكي نغير خواص بلورات، خاصة موصليتها الأيونية، فربما نرغب في أن ندخل عيوباً أكثر داخل البلورة. يكون من المهم، لهذا، عند هذه المرحلة أن ندرس كيف يمكن لهذا أن يحدث أو كيف يمكن حدوث هذا.

لقد شاهدنا أولاً من حساب سابق أن ارتفاع درجة الحرارة يُدخل عيوب أكثر. ستوقع حدوث هذا بسبب أن تكوين عيب هو عملية ماصة للحرارة ويخبرنا مبدأ لوشاتلية Le Chatelier's principle أن زيادة درجة حرارة تفاعل ماص سوف تشجع النواتج، العيوب في هذه الحالة. وثانياً لو كان بالإمكان أن تقلل إنثالبي تكوين عيب،  $\Delta H_F$  و  $\Delta H_S$ ، فإن هذا سيزيد من نسبة العيوب الموجودة. عملية حسابية بسيطة مرة ثانية، كما فعلناها من قبل باستخدام المعادلة (١، ٥)، لكن الآن مع قيمة  $\Delta H_S$  أقل، على سبيل المثال، يسمح لنا  $1 \times 10^{-19} \text{ J}$  أن نشاهد هذا. يقارن الجدول رقم (٢، ٥) النتائج. كان لهذا تأثير دراماتيكي على عدد العيوب! عند 1000 K يوجد الآن تقريباً ثلاثة



عيوب لكل 100 موضع. من الصعب أن نشاهد كيف بالإمكان أن نعالج قيمة  $\Delta H$  خلال بلورة، لكن قد نجد بلورات حيث تكون قيمة  $\Delta H$  أقل من المعتاد بسبب طبيعة التركيب، وبالإمكان استثمار هذا. يكون حقيقي لأحد الأنظمة التي سوف نراها بالتفصيل فيما بعد،  $\alpha\text{-AgI}$ . ثالثاً، لو أدخلنا شوائب بانتقائية داخل البلورة، فمن الممكن أن نزيد من تعداد العيب.

الجدول رقم (٥،٢). قيم  $n_0/N$ .

T(K)	$\Delta H_f = 5 \times 10^{19} \text{ J}$	$\Delta H_f = 1 \times 10^{19} \text{ J}$
300	$6.12 \times 10^{-27}$	$5.72 \times 10^{-6}$
1000	$1.37 \times 10^{-8}$	$2.67 \times 10^{-2}$

### (٥،٢،٣) عيوب دخيلة Extrinsic Defects

يمكن أن ندخل فجوات بداخل بلورة بإشابتها (تدميمها) بشائبة منتقاة. على سبيل المثال، يمكن أن نضيف  $\text{CaCl}_2$  إلى بلورة  $\text{NaCl}$ ، يمكن لكل أيون  $\text{Ca}^{2+}$  أن يحل محل اثنين من  $\text{Na}^+$  لكي نحافظ على التعادلية الكهربائية، ومن ثم تنشأ فجوة كاتيونية واحدة. تعرف مثل تلك الفجوات المتكونة بالدخيلة extrinsic. مثال آخر مهم سوف نقابله فيما بعد هو الزركونيا  $\text{ZrO}_2$ . يمكن لهذا التركيب أن يستقر بالإشابة مع  $\text{CaO}$  حيث تحل أيونات  $\text{Ca}^{2+}$  محل ذرات  $\text{Zr(IV)}$  في الشبكية. يتم إحراز تعويض الشحنة هنا بإنتاج فجوات أنيونية على شبكية أكسيد تحتية.

### (٥،٣) موصلية أيونية في الجوامد

#### Ionic Conductivity in Solids

واحد من أهم المظاهر للعيوب النقطية هي أنها تجعل من الممكن للذرات والأيونات أن تتحرك خلال التركيب. لو أن التركيب البلوري يكون تاماً سيكون من الصعب أن نتخيل كيف تكون حركة الذرات، بالإمكان حدوث إما انتشار خلال الشبكية أو موصلية أيونية (انتقال أيون تحت تأثير مجال كهربائي خارجي). إن وضع معادلات لوصف انتشار أو موصلية في الجوامد هي طريقة متماثلة تماماً، ومن ثم فقد قررنا أن نركز هنا على الموصلية، بسبب أن العديد من الأمثلة لاحقاً في هذا الفصل ستكون إلكترونيات صلبة.

هناك آليتان أو ميكانيكيتان محتملتان لحركة الأيونات خلال الشبكية مخططين في الشكل رقم (٥،٤). في الشكل رقم (٥،٤) (a) يقفز أيون من موضعه العادي على الشبكية إلى موضع مجاور مكافئ ولكنه موضع فجوة.

يسمى هذا آلية فجوة **vacancy mechanism**. (يمكن وصفها بالتساوي على أنها حركة فجوة بدلاً من حركة أيون). يصف الشكل رقم (٥، ٤) آلية خلالية **interstitial mechanism**، حيث يقفز أيون خلالي إلى موضع مكافئ مجاور. تعرف هذه الصورة البسيطة من الحركة في شبكية أيونية بنموذج القفز **hopping model**، وتهمل حركات تعاونية أكثر تعقيداً.

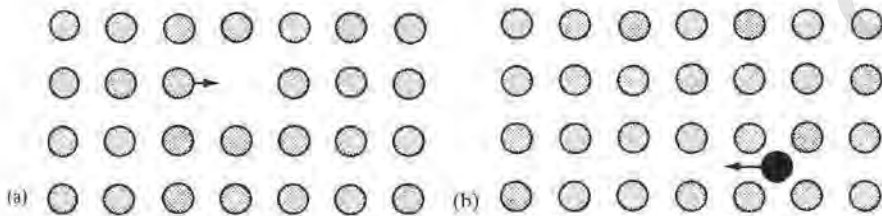
تعرف الموصلية الأيونية  $\sigma$  بنفس الطريقة مثل الموصلية الإلكترونية:

(٥، ٧)

$$\sigma = nZe\mu$$

حيث  $n$  هي عدد حوامل الشحنة لوحدة الحجم،  $Ze$  هي شحنتها (معبراً عنها بمضاعف الشحنة على إلكترون  $e = 1.602189 \times 10^{-19} \text{ C}$ )، و  $\mu$  هي التنقلية **mobility**، التي هي مقياس لسرعة الانجراف في تيار كهربائي ثابت. بدون الجدول رقم (٥، ٣) نوعاً من قيم الموصلية التي قد يتوقع المرء أن يجدها لمواد مختلفة. كما نتوقع، فإن البلورات الأيونية رغم أنه يمكنها أن توصل، فإنها تكون موصلات فقيرة مقارنة بالفلزات. إن هذا انعكاس مباشر لمدى الصعوبة التي تواجه حامل الشحنة في التحرك خلال الشبكية البلورية.

المعادلة (٥، ٧) هي معادلة عامة تعرف الموصلية في جميع المواد الموصلة. لكي نفهم لماذا توصل بعض المواد الصلبة الأيونية أفضل من الأخرى، فإنه من المفيد أن ننظر إلى التعريف بالقرب أكثر من مفهوم نموذج القفز الذي وضعناه. لقد قلنا من البداية أن التيار الكهربائي يكون محمولاً في مادة صلبة أيونية بواسطة العيوب. في حالات البلورات حيث تكون الموصلية الأيونية محمولة بواسطة آلية الفجوة أو آلية الخلالي، سيكون  $n$  تركيز حوامل الشحنة  $n$  ذو علاقة قريبة بتركيز العيوب في البلورة  $n_S$  أو  $n_F$ . ستشير  $\mu$  هكذا إلى تنقلية هذه العيوب في مثل تلك الحالات.



الشكل رقم (٥، ٤). تمثيل تخطيطي للحركة الأيونية بواسطة (a) آلية فجوة (b) آلية خلالي.

الجدول رقم (٥,٣). قيم موصلية كهربية نموذجية.

الموصلية / $S m^{-1}$	المادة	
$<10^{-16} - 10^{-2}$	بلورات أيونية	موصلات أيونية
$10^{-1} - 10^3$	إلكتروليات صلبة	
$10^{-1} - 10^3$	إلكتروليات (سائلة) قوية	
$10^3 - 10^7$	فلزات	موصلات إلكترونية
$10^3 - 10^4$	أشباه موصلات	
$<10^{-10}$	عوازل	

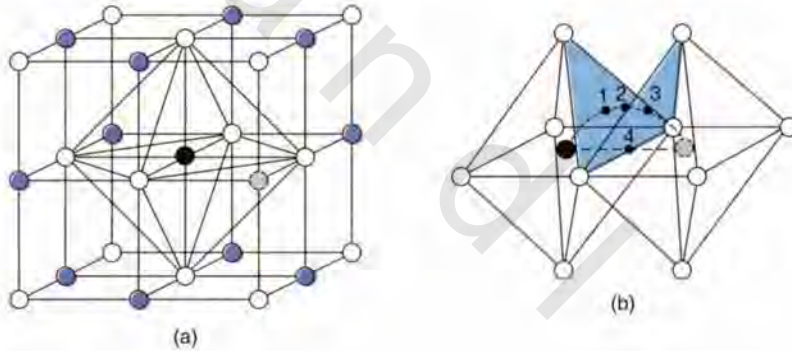
دعنا ننظر بقرب أكثر إلى تنقلية العيوب. خذ حالة NaCl التي تحتوي على عيوب شوتكي. تكون أيونات  $Na^+$  هي التي تتحرك بسبب أنها تكون أصغر؛ حتى هذه تقابل مقاومة لا بأس بها، حيث تظهر نظرة إلى الشكل رقم (٥,٥) هذا. لقد استخدمنا خطوطاً منقطة لتوضيح مسارين محتملين يمكن لأيون  $Na^+$  أن يأخذهما من مركز خلية وحدة التركيب إلى موضع شاغر متاخم. إن الطريق المباشر (المعلم برقم 4) من الواضح أنه يذهب بوضوح إلى أن يكون بعيد الاحتمال جداً بسبب أنه يؤدي مباشرة بين أيوني Cl، التي تؤدي في تركيب محكم التراص مثل هذا إلى أن يكونا قريبين جداً من بعضهما. يمر الطريق الآخر أولاً خلال واحد من الوجوه المثلثية لثماني الأوجه (نقطة 1) من ثم خلال واحدة من الفجوات الرباعية (نقطة 2) وأخيراً خلال وجه مثلثي آخر (نقطة 3) قبل أن يصل أخيراً إلى موقع الفجوة الثمانية. سوف يتغير رقم تناسق أيون  $Na^+$  من  $6 \leftarrow 3 \leftarrow 4 \leftarrow 3 \leftarrow 6$  كلما قفز من موضع إلى آخر. بينما يكون هناك اتجاه واضح لوجود حاجز طاقة لهذا الحدث، فإنها لن تكون كبيرة مثل الطريق المباشر حيث يصبح أيون  $Na^+$  ثنائي التناسق. بصفة عامة، سوف تتوقع للأيون أن يتبع طريق الطاقة الأقل المتاح. يصف الشكل رقم (٥,٦) رسماً تخطيطي لتغيرات الطاقة الداخلة في مثل هذا الطريق أو المسلك. لاحظ أن طاقة الأيون هي نفسها في بداية ونهاية القفزة؛ تعرف الطاقة اللازمة لعمل القفزة  $E_a$ ، بطاقة التنشيط activation energy للقفزة. يعني هذا أن اعتماد تنقلية الأيونات على درجة الحرارة يمكن التعبير عنه بمعادلة أرهينوس Arrhenius equation:

$$(٥,٨) \quad \mu \propto \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$$

$$(٥,٩) \quad \mu = \mu_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$$

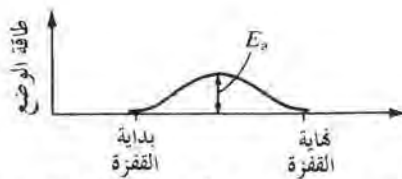
حيث  $\mu_0$  هو ثابت تناسب يعرف بمعامل قبل - أسّي أو لوغاريتمي. يعتمد  $\mu_0$  على عدة عوامل: عدد المرات لكل ثانية التي يحاول الأيون الحركة  $v$ ، تسمى تردد المحاولة **attempt frequency** (هذا هو تردد اهتزاز الشبكة بالترتبة  $10^{12} - 10^{13}$  Hz)؛ المسافة المتحركة بواسطة الأيون؛ وحجم المجال الخارجي. لو أن المجال الخارجي يكون صغيراً (حتى حوالي  $300 \text{ V cm}^{-1}$ )، يتم إدخال الاعتماد على  $1/T$  داخل معامل ما قبل - اللوغاريتمي. لو إننا جمعنا كل هذه المعلومات في المعادلة (٥,٧)، نصل إلى تعبير لتغير الموصلية الأيونية مع درجة الحرارة التي تكون لها الصيغة:

$$(٥,١٠) \quad \sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{T}\right)$$



- X<sup>-</sup>
- M<sup>+</sup>
- ⊙ M<sup>+</sup> vacancy

الشكل رقم (٥,٥). نمط تركيب كلوريد الصوديوم. واصفاً (a) التناسق الثاني لكاتيون مركزي و (b) تناسق ثمانية للكاتيون المركزي والفجوة المجاورة.



الشكل رقم (٥,٦). تمثيل تخطيطي للتغير في الطاقة أثناء حركة الإلكترون على طول مسار الطاقة الأقل.

يحتوى الحد  $\sigma_0$  الآن على  $n$  و  $Z_0$  بالإضافة إلى معلومات عن تردد المحاولة ومسافة القفز. يُفسر هذا التعبير حقيقة أن الموصلية الأيونية تتزايد مع زيادة درجة الحرارة. لو أخذنا الآن لوغاريتم المعادلة (٥,١٠) سوف نحصل على:

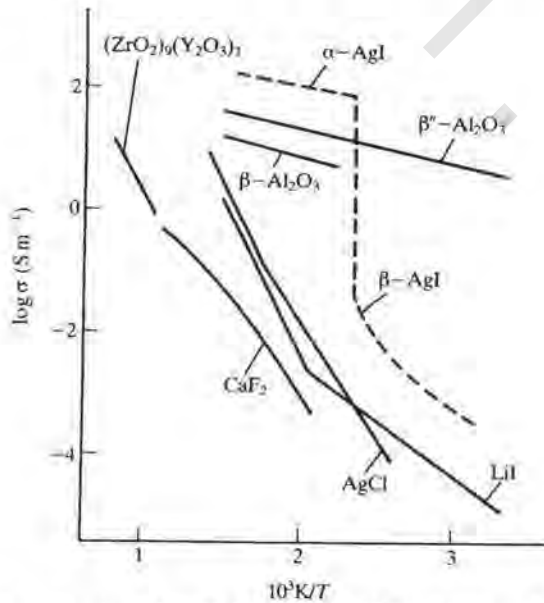
$$\ln \sigma T = \ln \sigma_0 - \left( \frac{E_a}{T} \right)$$

برسم  $\ln \sigma T$  ضد  $\frac{1}{T}$  ينبغي أن نحصل على خط مستقيم بالميل  $-E_a$  يكون التعبير في المعادلة (٥,١٠) في بعض الأحيان مرسوماً تجريبياً على هيئة:

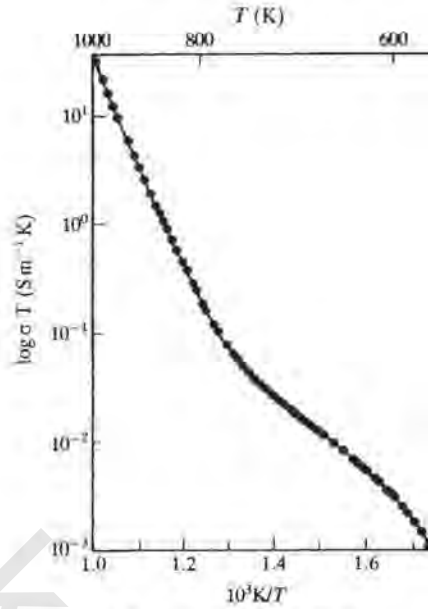
$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{T}\right)$$

بسبب أن رسم  $\ln \sigma T$  أو  $\ln \sigma$  يُحدث اختلافاً صغيراً في الميل؛ كلا النوعين من الرسم موجود في المراجع. يمثل الشكل رقم (٥,٧) نتائج فعل هذا المركبات عديدة.

أهم حالياً خط AgI الذي سيناقش في القطاع التالي. تكون الخطوط الأخرى على الرسم خطوط مستقيمة بعيداً عن خط LiI، حيث يمكننا أن نرى بوضوح خطين بميلين مختلفين. لهذا يبدو أن النموذج الذي وضعناه لا يصف سلوك أنظمة عديدة. لكن ماذا عن LiI؟ في الحقيقة، تظهر بعض بلورات أخرى هذا الانفتال في الرسم (بعض بيانات معملية ممثلة في الشكل رقم (٥,٨) حيث بالإمكان أيضاً مشاهدتها). هل بالإمكان تفسير هذا باستخدام المعادلات التي وضعناها حالياً؟ الإجابة هي نعم.



الشكل رقم (٥,٧). موصليات الكتروليتات صلبة مخنطرة فوق مدى من درجات الحرارة.



الشكل رقم (٥,٨). موصلية NaCl الأيونية مرسومة ضد مقلوب درجة الحرارة.

يقع التفسير للميلين في الرسم في حقيقة أنه حتى البلورات النقية جداً من NaCl تحتوي على بعض الشوائب ويُعزى الخط المقابل لدرجات الحرارة المنخفضة (على يمين الرسم) إلى شغرات دخيلة *extrinsic vacancies*. عند درجات حرارة منخفضة يكون تركيز الشغرات الذاتية *intrinsic vacancies* صغير جداً بحيث يمكن إهماله بسبب أنه يكون سائداً بالعيوب المخلقة بالشائبة. لكمية معينة من الشائبة سوف يكون عدد الشغرات الموجودة من الأساس ثابتاً *constant*. تعتمد  $\mu$  في المنطقة الدخيلة *extrinsic region* هذه فقط على تنقلية الكاتيون بسبب العيوب الدخيلة هذه، التي يكون اعتمادها على درجة الحرارة معطى بالمعادلة (٥,٩):

(٥,٩)

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{-E_a}{T}\right)$$

من ناحية ثانية، عند درجة حرارة أعلى على الجانب الأيمن من المخطط، يكون تركيز العيوب الذاتية متزايداً إلى الحد الذي يصبح به الآن مماثلاً أو أكبر من تركيز العيوب الدخيلة. لن يكون تركيز العيوب الذاتية على العكس من العيوب الدخيلة ثابتاً؛ في الحقيقة فإنه سيتغير طبقاً إلى المعادلة (٥,١)، كما نوقش سابقاً:

(٥,١)

$$n_s = N \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{2kT}\right)$$

لهذا تعطى الموصلية في المنطقة الدخيلة هذه على الجانب الأيسر من الرسم بالمعادلة:

$$(٥, ١١) \quad \sigma = \frac{\sigma'}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_S}{2kT}\right)$$

سوف يعطي رسم  $\ln \sigma T$  ضد  $\frac{1}{T}$  في هذه الحالة قيمة أكبر لطاقة التنشيط  $E_S$ ، بسبب أنها تعتمد فعليا على حدين، طاقة التنشيط لقفز الكاتيون  $E_a$  وإثاليي تكوين عيب شوتكي:

$$(٥, ١٢) \quad E_S = E_a + 1/2 \Delta H_S$$

بالمثل لنظام بعيوب فرنكل:

$$(٥, ١٣) \quad E_F = E_a + 1/2 \Delta H_F$$

من رسومات مثل هذه، نجد أن طاقات التنشيط تقع في المدى من 0.05 إلى 1.1 eV، الذي يكون أقل من إثالييات تكوين عيب. كما رأينا أن ارتفاع درجة الحرارة يزيد من عدد العيوب وبالتالي يزيد موصلية المادة الصلبة. من الأفضل بدلاً من رفع درجة الحرارة لزيادة الموصلية أن نجد مواد يكون لها طاقات تنشيط منخفضة، أقل من حوالي 0.2 eV. نجد هذه المواد في الركن الأيمن الأعلى من الشكل رقم (٥, ٧).

#### (٥, ٤) إلكتروليتات صلبة

##### Solid Electrolytes

إن كثيراً من الأبحاث الحديثة في كيمياء الحالة الصلبة لها علاقة بخواص الموصلية الأيونية للمواد الصلبة وقد تم تطوير خلايا كيميائية كهربائية، وأجهزة جديدة تحتوي على مواد إلكتروليتات صلبة بدلاً من السائل. إن بطاريات الحالة الصلبة من المحتمل أن تكون مفيدة بسبب أنه يمكن إنجازها عبر نطاق واسع من درجة الحرارة، يكون لها فترة عمر ذاتية طويلة، من الممكن جعلها صغيرة جداً، ويمكنها تكون ضد الانسكاب. نحن نستخدم البطاريات في كل الأوقات - لتشغيل السيارة، في اللعب، الساعات، الأحبار، وهكذا. نحن بحاجة بدرجة متزايدة إلى بطاريات خفيفة الوزن صغيرة ولكنها قوية للعديد من الاستخدامات مثل رقاقات ذاكرة الحاسوب، الحاسوبات المحمولة، والتليفونات النقالة. حالما ينتهي شحن بطارية أولية primary battery لا يمكن التفاعل أن يعكس ويجب التخلص منها، بالتالي يكون هناك اهتمام في الإلكتروليتات الصلبة في إنتاج بطاريات ثانوية أو بطاريات

خزن، التي تكون انعكاسية بسبب أنه بمجرد وأن يحدث التفاعل الكيميائي يمكن إعادة تخزين تركيزات المادة المتفاعلة بإعكاس أو بعكس تفاعل الخلية باستخدام مصدر طاقة كهرباء خارجي لو بالإمكان عمل بطاريات خزن لتعطي قوة كافية ولا تكون ثقيلة، فإنها تصبح مفيدة كمصادر وقود بديلة (مثل سيارات طاقة). متى كان بالإمكان فإننا نكون بحاجة إلى عمل بطاريات من مواد غير سامة. تعطي كل هذه الأهداف مساحة واسعة من البحث. يتم أيضاً تطوير مجسات كيميائية، أجهزة كهروكرومية، وأيضاً يتم تطوير خلايا وقود التي تعتمد على الخواص الموصلية للمواد الصلب وسوف ننظر إلى أمثلة لهذه المواد فيما بعد في هذا الفصل.

(١, ٤, ٥) موصلات بأيون سريع: موصلات بأيون فضة

#### Fast-Ion conductors: silver Ion Conductors

تم اكتشاف بعض المواد الصلبة الأيونية التي يكون لها موصلية أعلى بكثير عما هو تقليدي لمثل هذه المركبات وتسمى هذه موصلات بأيون سريع fast-ion conductors. كان طور مرتفع الحرارة من يوديد الفضة واحد من الأوائل التي لوحظت في عام 1913 بواسطة توباندت ولورنز Tubandt and Lorenz.

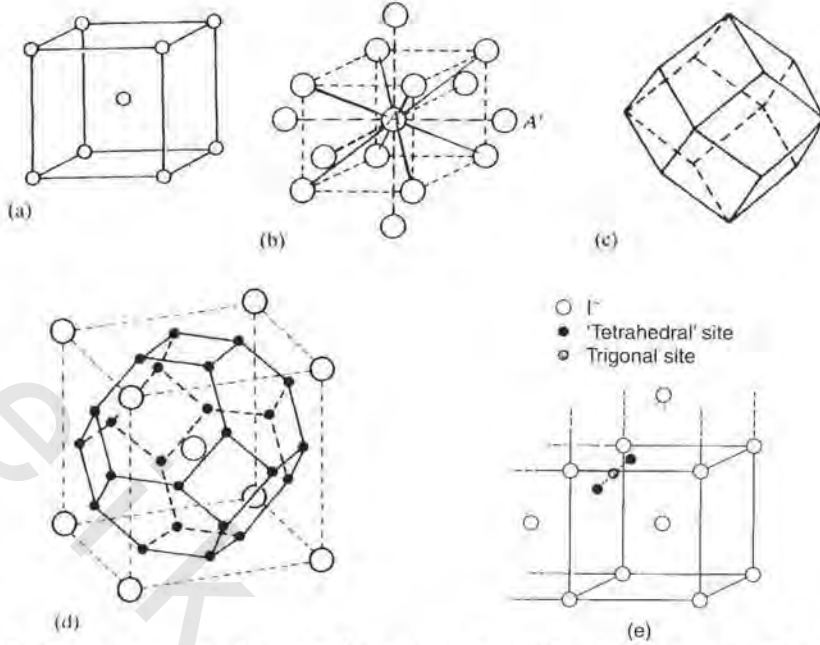
#### $\alpha$ -AgI

يوجد تحت  $146^\circ\text{C}$  طوران من AgI:  $\gamma$ -AgI الذي يكون له تركيب زنك بلند  $\beta$ -AgI بتركيب الورتسيت. يعتمد كلاهما على نسق محكم التراص من أيونات أيوديد مع نصف الفجوات الرباعية ممتلئة. من ناحية ثانية، فوق  $146^\circ\text{C}$  يمكن رصد طور جديد  $\alpha$ -AgI حيث يكون لأيونات الأيوديد شبكية مكعبي ممرزة الجسم. لو نظرت خلفاً إلى الشكل رقم (٥,٧)، يمكنك ملاحظة زيادة مثيرة في الموصلية لهذا الطور: تكون موصلية  $\alpha$ -AgI عالية جداً،  $131\text{ S m}^{-1}$ ، بمعامل  $10^4$  أعلى من  $\beta$ -AgI أو  $\gamma$ -AgI، يمكن مقارنتها بموصلية أفضل الإلكتروليتات السائلة. كيف يمكن شرح هذه الظاهرة؟

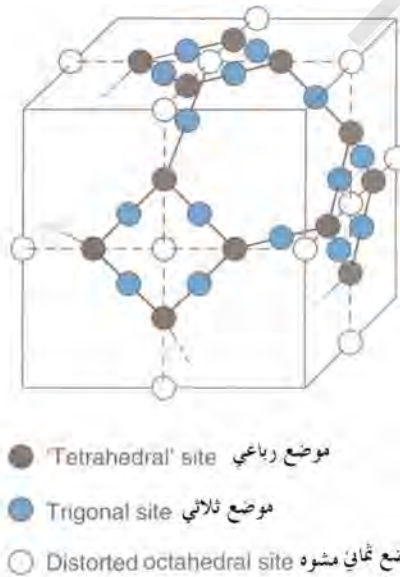
يقع التفسير في تركيب  $\alpha$ -AgI البلوري. يعتمد التركيب على نسق مكعبي ممرکز الجسم من أيونات I كما هو موضح في الشكل رقم (٥, ٩) (a) يكون كل أيون I في هذا النسق محاطاً بثمانية أيونات I متساوية المسافة. لكي نرى أين تتلاءم أيونات  $\text{Ag}^+$  بداخل التركيب، نكون بحاجة إلى النظر في تركيب bcc بشيء من التفصيل. يمثل الشكل رقم (٥, ٩) (b) نفس خلية وحدة التركيب، لكن مع إضافة أقرب المتجاورات إليها؛ تكون هذه هي الست على المراكز الجسمية body-centres من خلايا وحدة التركيب المحيطة، وتكون هذه أبعد 15% فقط عن الثماني



المتجاورات مباشرة. يعني هذا أن الذرة المعلمة A تكون فعلياً محاطة بـ 14 ذرة أخرى مطابقة واقعة على قمم ذرة الاثني عشر وجه المعيني rhombic dodecahedron (الشكل رقم ٥, ٩ (c)). يكون من الملائم أيضاً أن حد التركيب في ضوء ثمان الأوجه المقطوع truncated octahedron مالى الفراغ الموصوف في الشكل رقم (٥, ٩ (d))، الذي يكون له ستة أوجه مربعة وثمانية أوجه سداسي مقابلة لحزمتين من المتجاورات. تسمى هذه نطاق domain ذرة. تقع كل قمة من النطاق عند مركز فجوة خلالية (مثل الفجوات الرباعية والثنائية الموجودة في التراكيب محكمة التراص)، التي تكون في هذا التركيب رباعي مشوه. يبين الشكل رقم (٥, ٩ (e)) اثنين من تلك الفجوات الرباعية المشوهة، ويمكنك أن ترى بوضوح من هذا أن الموضع الرباعي يكون واقعاً على الوجه من خلية وحدة التركيب. حيث يتصل اثنان من الرباعيات فإنهما يتقاسمان وجهاً مثلثي مشترك تكون الفجوة المثلثية من مركز من هذا الوجه معلمة أيضاً في الشكل رقم (٥, ٩ (e)). يمكن أيضاً أن نحدد نوعاً ثالثاً من الفجوات من مركز كل وجه وكل حافة من خلية وحدة التركيب. يكون لهذه الفجوات تناسق ثنائي مشوه. يملك التركيب لتلك السمة غير المعتادة بأن ينوع المواضع التي يمكن أن يتلاءم مع أيونات  $Ag^+$ ، ويخطط الشكل رقم (٥, ١٠) العديد منها. تملك كل خلية وحدة التركيب من  $AgI$  أيوني  $\Gamma$  ( $8 \times \frac{1}{8}$ ) عند الأركان و1 عند مركز الجسم) وبالتالي نكون بحاجة إلى إيجاد مواضع لاثنين فقط من أيونات  $Ag^+$ . من المواضع المحتملة التي وصفناها، 6 ثمانية مشوهة، 12 رباعية و24 مثلثية - اختيار من 42 موضوعاً محتملاً - لهذا تكون لأيونات  $Ag^+$  اختيار ضخم من المواضع المقترحة لها تشير تحديدات التركيب إلى أن  $Ag^+$  تكون موزعة إحصائياً بين المواضع الرباعية الاثني عشر، لكل منها نفس الطاقة. لهذا مع عد هذه المواضع نجد أن هناك خمسة مواضع احتياطية متاحة لكل أيون  $Ag^+$ . يمكن تخيل أن أيونات  $Ag^+$  تتحرك من موضع رباعي إلى موضع رباعي بالقفز خلال موضع مثلثي شاغر، متتهجة المسارات المرقمة بخطوط سوداء في الشكل رقم (٥, ١٠)، مخلفة ومحطمة باستمرار لعيوب فرنكل وقادرة على أن تتحرك بسهولة خلال الشبكية. تحتاج المسارات المعلمة بخطوط رفيعة مقطعة إلى طاقات أعلى حيث إنها تمر خلال مواضع ثمانية شاغرة التي تكون أكثر ازدحاماً. تغير القفزة التي وصفناها فقط رقم التناسق من  $4 \rightarrow 3 \rightarrow 4$  وعملياً تجد أن طاقة التنشيط تكون منخفضة جداً، 0.05 eV. إن الحركة السهلة هذه لأيونات  $Ag^+$  خلال الشبكية غالباً ما توصف على أنها شبكية تحتية منصهرة molten sublattice من أيونات  $Ag^+$ .



الشكل رقم (٩، ٥). بناء تركيب  $\alpha$ -AgI (a) الترتيب المكعبي مركز الجسم لأيونات I (b) ترتيب bcc ممتد إلى المجاورات التالية الأقرب (c) ذو الاثني عشر وجهاً المعيني (d) ترتيب bcc مع ثمانية أوجه مقطوع بالداخل: تقع الرؤوس 24 (نقاط سوداء) عند مراكز رباعيات مشوهة (بسبب أن هذه المواضع 24 تقع على أوجه خلية وحدة التركيب يكون كل منها مشتركاً بين اثنين من خلايا وحدة التركيب لتتصنع 12 من تلك المواضع لكل خلية وحدة تركيب في المتوسط) (b) مواقع موضعين رباعيين وموضع ثلاثي بينهما.



الشكل رقم (١٠، ٥). مواقع الكاتيون المحتملة في تركيب  $\alpha$ -AgI لـ bcc. تشير الخطوط الصلبة الشخينة والمتقطعة لمسارات الانتشار المحتملة.

تبدو موصلية  $\alpha$ -AgI المرتفعة جداً أنها تنشأ بسبب اقتران عوامل مواتية، وبالإمكان أن نسجل السمات التي قد ساهمت في هذا:

- تكون الشحنة على الأيونات منخفضة، تكون أيونات  $Ag^+$  المتنقلة أحادية التكافؤ.
  - عدد كبير من المواضع الشاغرة تكون متاحة والتي بداخلها يمكن للكاتيونات أن تتحرك.
  - للتركيب إطار مفتوح مع مسارات يمكن للأيونات أن تتحرك خلالها.
  - يكون التناسق حول الأيونات أيضاً منخفضاً، بحيث أنها تقفز من موضع إلى موضع بتغير زوايا التناسق فقط قليلاً لتقدم طريقاً خلال الشبكية بطاقة تنشيط منخفضة.
  - تكون الأيونات مستقطبة polarizable إلى حد ما؛ يعني هذا أن السحابة الإلكترونية المحيطة بالأيون من السهل تشويهها، جاعلة مرور كاتيون بعد أيون أسهل نوعاً ما.
- إن هذه هي الخواص التي تكون مهمة عند النظر إلى موصلات بأيون سريع أخرى.



أدت الخواص الكهربية لـ  $\alpha$ -AgI الخاصة حتماً إلى البحث عن مواد صلبة أخرى تظهر موصلية أيونية عالية خاصة عند درجات حرارة أقل من  $146^\circ C$ . يكون إحلال Ag جزئياً بواسطة Rb المركب  $RbAg_4I_5$ . يكون لهذا المركب موصلية أيونية  $25 S m^{-1}$  عند درجة حرارة الغرفة بطاقة تنشيط 0.07 eV فقط. يكون التركيب البلوري مختلفاً عن تركيب  $\alpha$ -AgI البلوري، لكن تكون أيونات  $Rb^+$  و  $I^-$  نسق جاسع متماثل بينما تكون أيونات  $Ag^+$  متوزعة عشوائياً فوق شبكية من مواقع رباعية التي يمكن أن تتحرك من خلالها.

لو أن الموصل الأيوني الصلب يكون مفيداً كإلكتروليت صلب في بطارية، فلا بد أن يملك ليس فقط موصلية عالية، ولكن أيضاً موصلية إلكترونية مهملة *negligible electronic conductivity*. يكون هذا لإيقاف تقصير الدائرة (الكهربائية): للبطارية لا بد للإلكترونات أن تمر فقط خلال الدائرة الخارجية، حيث يكون بالإمكان تسخيرها للشغل. تم استخدام  $RbAg_4I_5$  كمادة إلكتروليتية صلبة في البطاريات مع أقطاب مصنوعة من Ag و  $RbI_3$ . تعمل مثل تلك البطاريات على مدى واسع من درجات الحرارة ( $-55$  إلى  $+200^\circ C$ ) يكون لها عمر ذاتي طويل وبإمكانها تحمل الصدمات الميكانيكية.

يعطي الجدول رقم (٥، ٤) الموصلات الأيونية التي تسلك مسلكاً مشابهاً لمسلك  $\alpha\text{-AgI}$ . تعتمد بعض من هذه التراكيب على نسق محكم التراص من الأيونات ويكون هذا ملحوظاً في الجدول. تميل تراكيب الشالكوجينيد chalcogenide مثل كبريتيد الفضة وسليينيد الفضة إلى أن تظهر موصلية إلكترونية بالإضافة إلى الأيونية. رغم أن هذا قد يكون مفيداً نوعاً ما في مادة قطبية *electrode material* كمضادة للإلكتروليت.

الجدول رقم (٥، ٤). موصلات أيونية ذات علاقة بـ  $\beta\text{-AgI}$ .

تركيب الأيون	bcc	ccp	hcp	أخرى
موصلات أيونية	$\alpha\text{-AgI}$	$\alpha\text{-CuI}$	$\beta\text{-CuBr}$	$\text{RbAg}_4\text{I}_5$
	$\alpha\text{-CuBr}$	$\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$		
	$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	$\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$		
	$\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$	$\alpha\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$		

(٥، ٤، ٢) موصلات بأيون سريع: موصلات أيون أكسجين

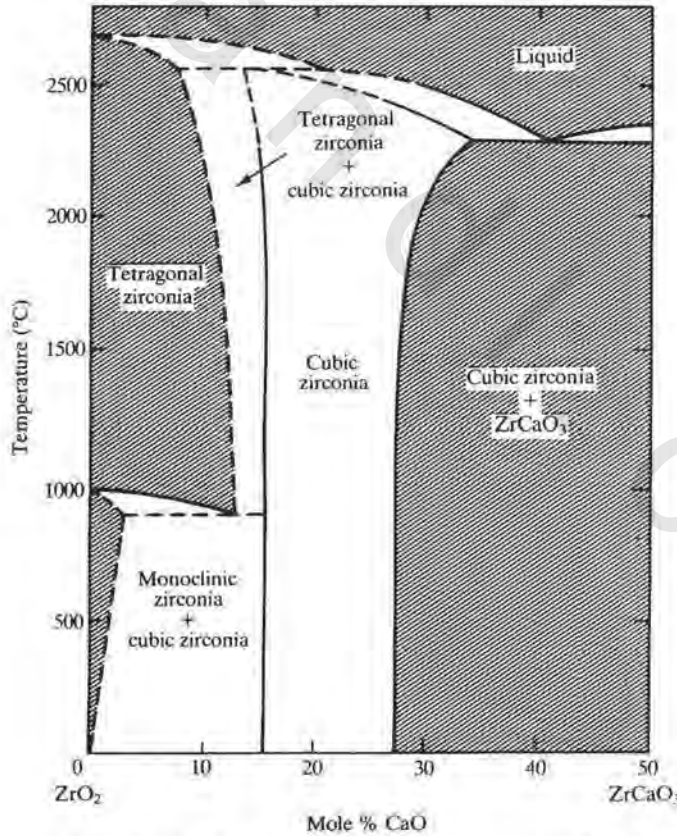
#### Fast-Ion Conductors: Oxygen Ion Conductors

#### الزركونيات المستقرة Stabilized Zirconias

لتركيب الفلوريت، كما عرفنا من الشكل رقم (٥، ٣) مقدار وافر من حيز فارغ، الذي يمكن أيون  $\text{F}^-$  أن يتحرك بداخل موقع خلالي. إن طاقة التنشيط لهذه العملية تكون منخفضة بدرجة كافية، فيمكن توقع أن تظهر مركبات بهذا التركيب موصلية أيونية. إن  $\text{PbF}_2$  بالفعل يكون له موصلية أيونية منخفضة عند درجة حرارة الغرفة، لكن تتزايد هذه تدريجياً مع درجة الحرارة إلى قيمة مُحَدَّدة  $500 \text{ S m}^{-1}$  عند  $500^\circ\text{C}$ . تكوّن اليورانوم، الثوريوم، والسيريوم فعلياً أكاسيد بتركيب الفلوريت  $\text{UO}_2$ ،  $\text{ThO}_2$ ،  $\text{CeO}_2$  على التوالي، لكن يكون الزركونيوم مختلفاً. يتكون  $\text{ZnO}_2$  مكعبي الشكل (فلوريت) فقط عند درجة عالية أو عندما يُشَاب (يدمم) بعنصر آخر.

وجد نرنست Nernst في نهاية القرن الماضي أن أكاسيد مختلطة من اليتريا  $\text{Y}_2\text{O}_3$  والزركونيا  $\text{ZrO}_2$  تتوهج بالأبيض عند مرور تيار كهربائي وأعزى ذلك إلى توصيل أيونات أكسيد. واستخدم نرنست الزركونيا المشابة هذه كفتيلة في الضوء الكهربائي المتوهج الذي بدأ في إحلاله محل القناديل، ولبات الزيت والغاز صانعاً منه ثروة قبل وصول بصيالات فتيل التنجستين. يوجد  $\text{ZrNO}_2$  على هيئة المنرال بادليليت baddeleyite، الذي يكون له تركيب

أحادي الميل، فوق  $1000^{\circ}\text{C}$  يتحول هذا إلى شكل رباعي وعند درجات حرارة مرتفعة يلائم  $\text{ZrO}_2$  تركيب الفلوريت المكعبي. يمكن للشكل المكعبي أن يكون مستقراً عند درجة حرارة الغرفة بإضافة أكاسيد أخرى مثل اليتريا  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (تعرف على أنها الزركونيا المستقرة بيتريا YSZ، yttria-stabilized zirconia) و  $\text{CaO}$ . يكون  $\text{CaO}$  طوراً جديداً مع  $\text{ZrO}_2$  بعد التسخين عند حوالي  $1600^{\circ}\text{C}$ ؛ يصف الشكل رقم (٥،١١) مخطط الطور ويظهر أن حوالي 15 mole%  $\text{CaO}$  يظهر فقط الجديد، المعرف على أنه زركونيا مستقرة بالكلسيا *calcia stabilized zirconia* ويشابره حتى حوالي 28 mole%  $\text{CaO}$ . فوق 28 mole% يظهر طور جديد آخر، وأخيراً يظهر نقياً على هيئة  $\text{CaZrO}_3$ . لو يكون موضع أيونات  $\text{Ca}^{2+}$  على مواضع  $\text{Zr}^{4+}$ ، تنشأ شغرات تعويض في شبكية  $\text{O}^{2-}$  التحتية. هكذا ينشأ لكل أيون  $\text{Ca}^{2+}$  مأخوذاً بداخل التركيب شغرة أو فجوة أنيونية واحدة. طبقاً لهذا من المتوقع لهذه المواد أن تكون موصلات بأيون سريع من أنيونات  $\text{O}^{2-}$  جيدة (الشكل رقم ٥،٧).



الشكل رقم (٥،١١). مخطط طور للنظام  $\text{CaO-ZrO}_2$  الثنائي الكاذب يشغل طور الزركونيا المستقرة بالكلسيا النطاق المركزي في المخطط وتكون ثابتة حتى حوالي  $2400^{\circ}\text{C}$ .

تصل الموصلية إلى قيمة قصوى عند تركيزات منخفضة نسبياً من الشائبة ولكن ليس بالنسبة 50% كما يتوقع؛ يكون هذا بسبب أن هناك تداخلاً مرناً بين الأيون المستبدل والفجوة المتكونة. بالإمكان إحراز الموصلية الأفضل عندما تكون الشبكية البلورية مشوهة قليلاً بقدر الإمكان (أي عندما يكون أيون الشائبة مماثلاً في الحجم للكاتيون المستبدل به). طبقاً لذلك هناك اثنان من أفضل الموصلات بأيون أكسجين هما الزركونيا المشابة بالأسكانديا  $Se_2O_3$ ، والسيريا المشابة بالجادولينا  $Gd_2O_3$  (CGO)؛ إن هذين من ناحية ثانية، باهظا الثمن إلى حد ما. عديد من المواد الأخرى تمت صنعها بهذا النوع من التركيب، التي تعتمد على الأكاسيد مثل  $CeO_2$ ،  $ThO_2$  و  $HfO_2$  بالإضافة إلى  $ZrO_2$ ، ومشابة بأكسيد قلوبات أرضية أو قلوبات؛ وتعرف هذه مجتمعة بالزركونيات المستقرة التي تستخدم على نطاق واسع في الأنظمة الكهروكيميائية.

تكون YSZ مادة مفيدة للاستخدام في خلايا وقود أكسيد صلبة *solid oxide fuel cells*. تطبيق آخر مثير للزركونيا المستقرة هو في الكشف عن الأكسجين. حيث تستخدم في كل من عدادات أكسجين ومجسات أكسجين *oxygen meters and oxygen sensors* والتي تعتمد على خلايا كهروكيميائية معينة (المقطع ٤، ٤، ٥).

#### بيروفسكيتات Perovskites

لتركيب البيروفسكيت  $ABX_3$  (انظر الفصل الأول، الشكل رقم ١، ٤٤) نوعان من مواضع فلز، التي بالإمكان أن تستبدل بكاتيونات منخفضة التكافؤ مؤدية إلى فجوات للأكسجين. إن المواد المعتمدة على جالات اللانثوم  $LaGaO_3$  قد تم إثباتها بنجاح بالإسترونشيوم والمغنسيوم لكي ينتج  $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-\delta}$  بموصلية مشابهة للزركونيات المستقرة، لكن عند درجات حرارة منخفضة. إن استخدامها في أجهزة توصيل بأيون أكسيدي سيكون له ميزة إحضارها إلى أسفل درجة حرارة التشغيل.

لبعض التطبيقات مثل مواد الكاثود في خلايا وقود أكسيد صلبة (انظر المقطع ٤، ٤، ٥) نكون بحاجة إلى مادة بإمكانها أن توصل بكل من الأيونات والإلكترونات. يملك البيروفسكيتات المشابة بالأسترونشيوم  $LaMnO_3$  (LSM) و  $LaCrO_3$  (LSC) كلتا الخاصيتين.

#### موصلات بأيون أكسجين أخرى Other Oxygen Ion Conductors

إن تطوير موصلات أكسيد أخرى مستمر.

- يكون للعائلة LAMOX من موصلات أكسيد، المعتمدة على  $La_2Mo_2O_9$  موصلية عالية فوق  $600^\circ C$  لكن تتجه إلى أن تكون معرضة للاختزال بالهيدروجين.

- تملك العائلة BIMEVOX من موصلات أكسيد المعتمدة على  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  موصلية عالية فوق  $600^\circ\text{C}$ .
- توصل تراكيب الأبيتيت  $\text{La}_{10-x}\text{M}_6\text{O}_{26+y}$  (Ge أو M = Si) جيد عند درجات حرارة مرتفعة جداً.

(٥، ٤، ٣) موصلات بأيون سريع: موصلات بأيون صوديوم

### Fast-Ion Conductors: Sodium Ion Conductors

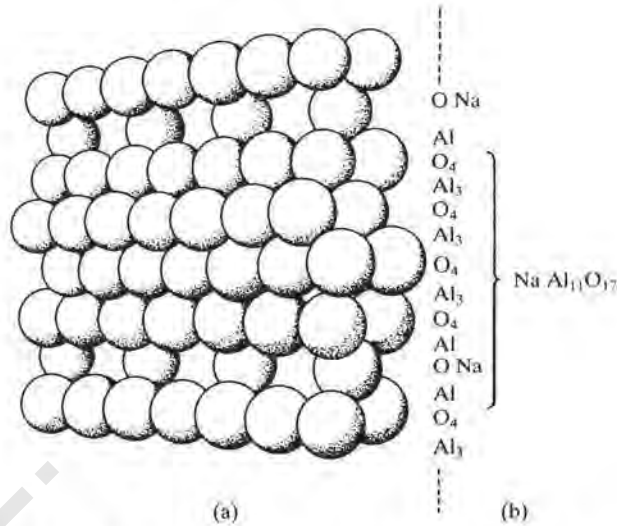
#### الوميـنا- $\beta$ $\beta$ -alumina

يعطى اسم الوميـنا- $\beta$  لسلسلة من المركبات التي تظهر خواص توصيل بأيون سريع. يكون المركب العائل هو الوميـنا- $\beta$  الصوديوم  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ) ويوجد كنتاج ثانوي من صناعة الزجاج. (كان يعتقد أن المركب في الأصل هو  $\text{Al}_2\text{O}_3$  متعدد الأشكال وتم تسميته هكذا- فيما بعد وجد أنه يحتوي على أيونات صوديوم! رغم هذا مازال يحتفظ بنفس الاسم). تكون الصيغة العامة لهذه السلسلة هي  $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{X}_2\text{O}_3$ ، حيث  $n$  يمكن أن تتراوح من 5 إلى 11: تكون M كاتيون أحادي التكافؤ مثل (فلز قلوي)،  $\text{Cu}^+$ ،  $\text{Ag}^+$  أو  $\text{NH}_4^+$  و X هي كاتيون ثلاثي التكافؤ  $\text{Al}^{3+}$ ،  $\text{Ca}^{3+}$  أو  $\text{Fe}^{3+}$ . يتغير تركيب الوميـنا- $\beta$  الحقيقي فعلياً بدرجة كبيرة عن الصيغة المثالية وتكون المواد دائماً غنية بأيونات  $\text{Na}^+$  أو أيونات  $\text{O}^{2-}$  بدرجة أكبر أو أقل.

بدأ الاهتمام بهذه المركبات في عام 1966 عندما أظهر بحث في شركة فورد موتور Ford Motor أن أيونات  $\text{Na}^+$  كانت سريعة التنقل عند كل من درجة حرارة الغرفة و أعلى. تعزى الموصلية العالية لأيونات  $\text{Na}^+$  في الوميـنا- $\beta$  إلى التركيب البلوري. يمكن التفكير في هذا على أنه طبقات محكمة التراص من أيونات أكسيد، لكن في كل خامس طبقة تكون هناك ثلاثة أرباع الأكسجين مفقودة (الشكل رقم ٥، ١٢). تحتوى الطبقة محكمة التراص الرابعة أيونات  $\text{Al}^{3+}$  في كل من الفجوات الثمانية والرابعة. (تعرف على أنها قوالب سبينل بسبب تماثلها مع التركيب البلوري لمنرال السبينل  $[\text{MgAl}_2\text{O}_4]$  الذي نوقش في الفصل الأول وموضح في الشكل رقم (١، ٤٣). إن المجموعات من طبقات الأكسيد محكمة التراص الأربعة تكون ممسوكة بعيداً بوصلة  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  جاسئة؛ تكون ذرة O هذه طبقة الأكسيد الخامسة التي تحتوى على ربع عدد الأكسجينات من كل من الطبقات الأخرى. تتواجد أيونات  $\text{Na}^+$  في طبقات الأكسيد الخامسة هذه، التي تكون مستويات انعكاس في التركيب. تكون النسبة التركيبية العامة للتركيب موضحة بعد طبقة أو طبقة بطبقة في الشكل رقم (٥، ١٢) (b) يكون ترتيب الطبقات هو:



حيث تضم الأقواس الطبقات المحكمة التراص الأربعة وتشير الرموز الوسطية إلى طبقة الأكسيد الخامسة.

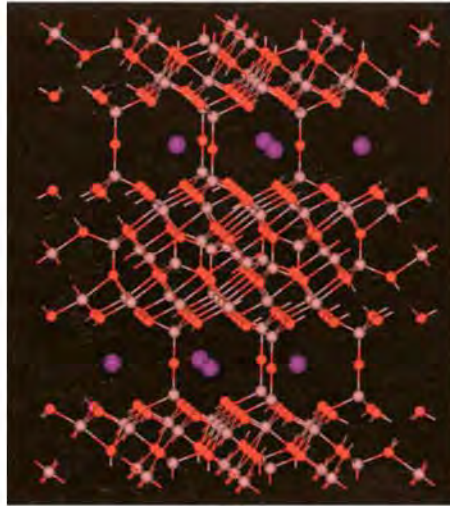


الشكل رقم (١٢، ٥). (a) طبقات أكسيد في ألومينا- $\beta$  (b) نسبة الذرات في كل طبقة من التركيب.

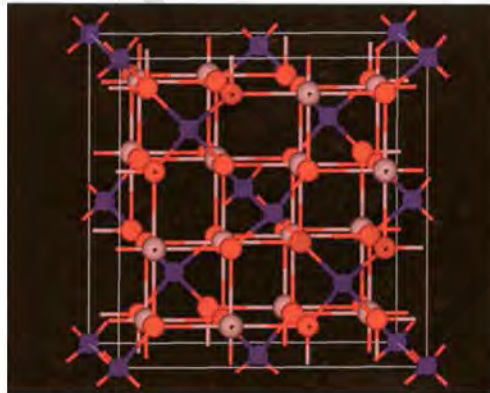
يصف الشكل (٥، ١٣) تركيب ألومينا  $\beta$ - البلوري. تتحرك أيونات  $\text{Na}^+$  هنا وهناك بسهولة حيث توجد وفرة في الفجوات، وبالتالي يكون هناك اعتبار للمواضع. يحدث التوصيل في ألومينات  $\beta$  فقط بداخل المستويات المحتوية على فجوات الأكسجين، تعرف هذه على أنها مستويات توصيل **conduction planes**. لا يمكن لكاتيونات فلز القلوي اختراق "قالب السينيل" السميكة، لكن يمكنها أن تتحرك من موضع إلى موضع بداخل المستوى. لا تتواجد ألومينا  $\beta$ - بالنسبة للتركيب الصحيحة - تكون عادة غنية في  $\text{Na}_2\text{O}$  ويكون للمركبات الغنية بالصوديوم موصلية أعلى بكثير من ألومينا  $\beta$ - . لا بد لأيونات الصوديوم الزائدة أن يتم التعويض عنها بعيب - مقابل لكي يتم الاحتفاظ بالشحنة العامة على المركب عند صفر. هناك أكثر من احتمالية لهذا، لكن عملياً فقد وجد أن أيونات أكسيد زائدة توفر التعويض ويمكن للصيغة العامة أن تكتب على هيئة  $(\text{Na}_2\text{O})_{1+x} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ . تشغل أيونات الصوديوم والأكسيد كلاهما طبقة الأكسيد الخامسة؛ تُحبس أيونات  $\text{O}^{2-}$  بداخل موضع بواسطة  $\text{Al}^{3+}$  متحركاً للخارج عن قالب السينيل، وتصبح أيونات  $\text{Na}^+$  جزءاً من حوض الأيونات المتحرك. تكون أيونات  $\text{Na}^+$  بدرجة من الانسيابية بحيث تكونه الموصلية الأيونية في ألومينا- $\beta$  عند  $300^\circ\text{C}$  قريباً من تلك للإلكتروليتات السائلة عند درجة حرارة الغرفة.

تستخدم ألومينات  $\beta$ - كإلكتروليتات في تصنيع الخلايا الكهروكيميائية خاصة لمصادر الطاقة.

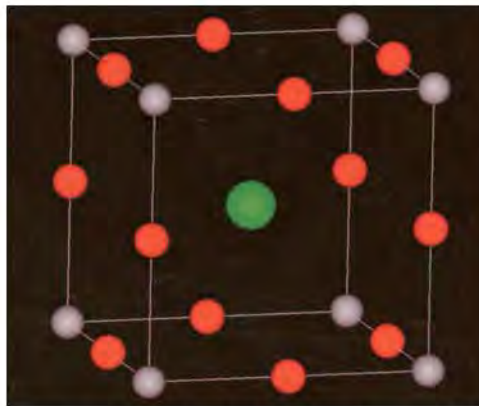




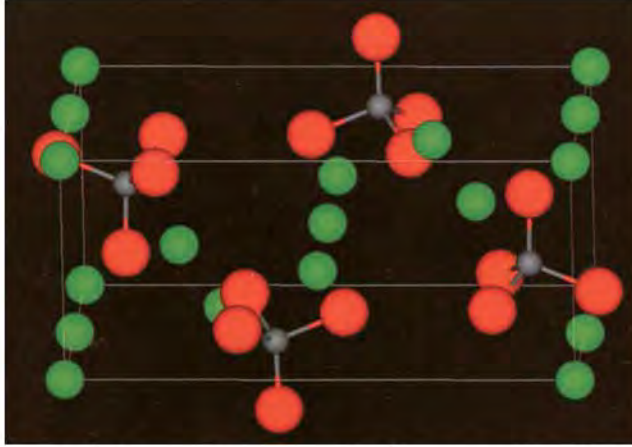
الشكل رقم (١٣، ٥). تركيب ألومينا- $\beta$  منتظم النسب الذرية. لاحظ إدراج اللون فيما يلي بعد هذه الصفحة  $\text{Na}$  أرجواني،  $\text{Al}$  وردي و  $\text{O}$  أحمر.



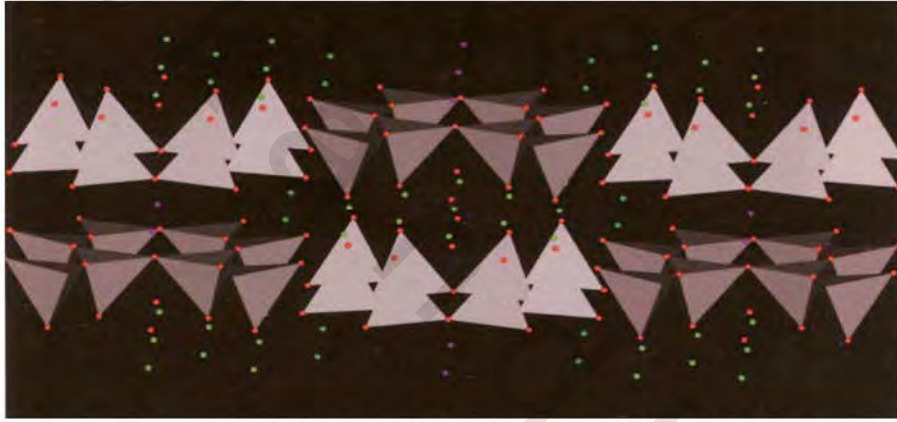
الشكل رقم (٤٣، ١). تركيب السبينيل  $\text{CuAl}_2\text{O}_4(\text{AB}_2\text{O}_4)$ .  $\text{Cu}$  كرات زرقاء،  $\text{Al}$  كرات أحمر وردي،  $\text{O}$  كرات حمراء.



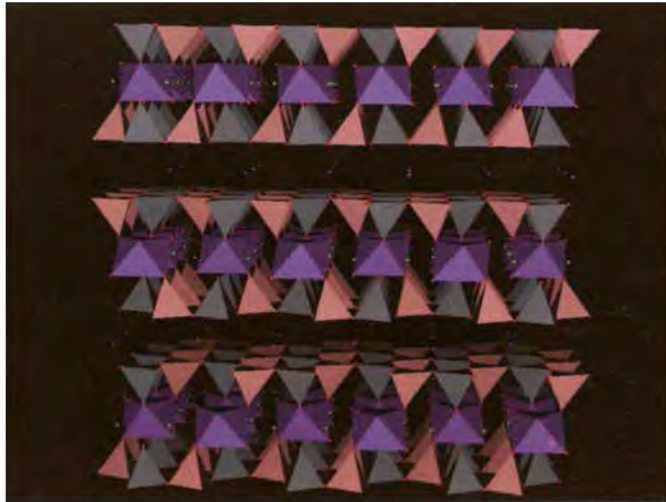
الشكل رقم (٤٤، ١). تركيب البيروفسكيت perovskite للمركبات  $\text{ABX}_3$  مثل  $\text{CaTiO}_3$ ،  $\text{Ca}$  كرة خضراء،  $\text{Ti}$  كرات فضية و  $\text{O}$  كرات حمراء.



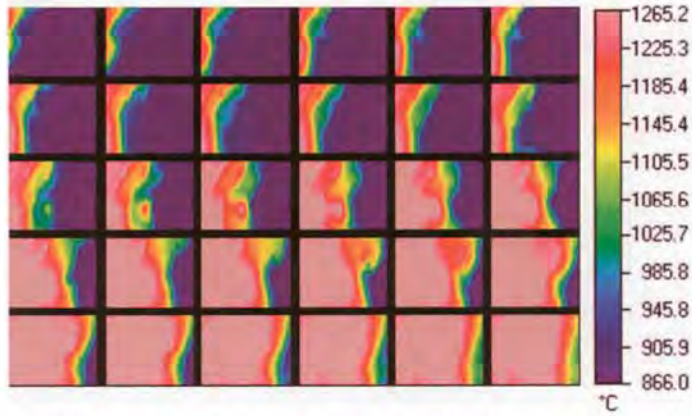
الشكل رقم (١,٥٣). خلية وحدة تركيب الأوليفين olivine. مفتاح: Mg، Fe، أخضر، Si رمادي و O أحمر.



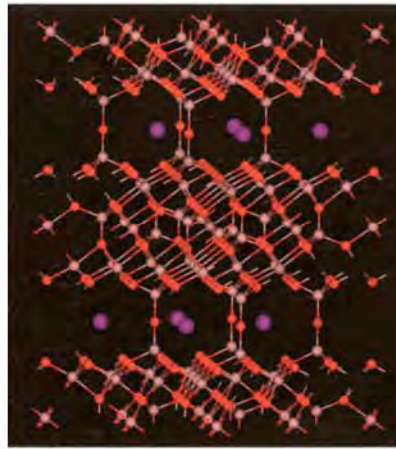
الشكل رقم (١,٥٤). تركيب الأمفيبول amphibole. مفتاح: Mg أخضر، Si رمادي، O أحمر و Na أرجواني.



الشكل رقم (١,٥٥). تركيب البيوتيت biotite. مفتاح: Mg أخضر، Si رمادي، O أحمر، Na أرجواني، Al أحمر وردي و Fe أزرق.



الشكل رقم (٣، ٤). صور حرارية لتشييد موجة متحركة خلال قرص من  $\text{Fe}$ ،  $\text{MgO}$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{NaClO}_4$ ، يكون لكل صورة البعد  $3 \times 2 \text{mm}$ . تم اقتناص الصور عند فترات زمنية  $0.06\text{s}$ . الصورة الأولى هي اليسار الأعلى والأخيرة هي اليمين الأسفل. (معاملة من البروفسور إيفان باركن University College, London).



الشكل رقم (٥، ١٣). تركيب ألومينا- $\beta$  منضبط النسب الذرية. Na أرجواني، Al أحمر وودي و O أحمر.



الشكل رقم (٥، ١٤). تركيب NZP. Na أرجواني، P بني و O أحمر.

## ناسيكون NASICON

وجد هاجمان Hagman وكيركيجاراد Kierkegard مادة جديدة مثيرة، فوسفات زركونيوم صوديوم  $(\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3)$ ، المعروفة على أنها NZP (الشكل رقم ٥, ١٤). يتكون التركيب من ثنائيات  $\text{ZrO}_6$  متصلة بالركن ومتصلة برباعيات  $\text{PO}_4$ ، يكون كل منها مشارك بالركن لأربعة من الثنائيات. يُنشئ هذا نظاماً ثلاثياً الأبعاد من قنوات خلال التركيب تحتوى على نوعين من موضع فجوة: نوع I موضع ثنائي مفرد مشوه (مشغول بأيونات  $\text{Na}^+$  في NZP) وثلاثة مواضع أكبر نوع II (فجوة في NZP). تم إثبات أن هذا تركيب ثابت ومتقلب بدرجة لا تصدق بالصيغة العامة  $\text{A}_x\text{H}_2((\text{Si}, \text{P})\text{O}_4)_3$ ، والذي يتلاءم مع مئات من المركبات. تكون كاتيونات الاتزان عادة فلزات قلوية أو قلوويات أرضية، ويكون الفلز والفلزات التركيبية M عنصراً انتقالياً مثل  $\text{Ti}$ ،  $\text{Zr}$ ،  $\text{Nb}$ ،  $\text{Cr}$  أو  $\text{Fe}$ . يمكن للفسفور أن يستبدل بالسيلكون. يعرف العنصر الأكثر شهرة لهذه العائلة على أنه ناسيكون NASICON (من Na Super Ionic Conductow). لقد ثبت أن هذا موصل بأيون  $\text{Na}^+$  جيد جداً مع موصلية  $20 \text{ Sm}^{-1}$  عند  $300^\circ\text{C}$ . يكون له الصيغة  $\text{Na}_2\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3$ ، وتُشغل ثلاثة من مواضع الفجوة الأربعة خارجياً بأيون  $\text{Na}^+$  تسمح بحركة ارتباطيه كلها انتشرت الأيونات خلال القنوات.



الشكل رقم (٥, ١٤). تركيب NZP. شاهد إدراج اللون في الصفحة السابقة. Na أرجواني، P بني و O أحمر.

## Applications (٥, ٤, ٤)

إن تطوير موصلات الحالة الصلبة الموازية للإلكترونيات السائلة قد أحدث ثورة في تصميم البطاريات وأجهزة حالة صلبة أيونية (SSIS) أخرى ويشرح هذا القطاع مبادئ التشغيل

لبعض من هذه الأجهزة. يمثل الشكل رقم (٥, ١٥) رسماً تخطيطياً بسيطاً الذي يمكن أن نستخدمه لشرح تشغيل أنواع مختلفة عديدة من أجهزة كهروكيميائية. يُوضع الإلكتروليت الصلب B (القادر على التوصيل بأيونات وليست إلكترونات) بين قطبين A و C، التي تكون موصلة بدائرة خارجية يمكن للإلكترونات أن تتدفق حولها.



الشكل رقم (٥, ١٥). مخطط لخلية كهروكيميائية باستخدام إلكتروليت صلب.

### البطاريات Batteries

البطارية عبارة عن خلية كهروكيميائية يمكنها أن تنتج تياراً كهربياً عند جهد ثابت كنتيجة لتفاعل كيميائي. تمر الأيونات المشاركة في التفاعل خلال الإلكتروليت electrolyte ومن ثم يمكن أن تتأكسد أو تختزل عند قطب. يسمى القطب الذي تحدث عنده عملية الأكسدة بالمصعد أو بالأنود anode والذي تحدث عنده عملية الاختزال بالمهبط أو بالكاثود Cathode. لكي تكون مفيدة كإلكتروليت صلب في بطارية، فإن الموصل الصلب لا بد أن يكون له موصلية أيونية مرتفعة، لكن يكون مادة عازلة إلكترونية، بحيث يمكنها أن تفصل المتفاعلين من التركيبة (الشكل رقم ٥, ١٥) لكي تسمح فقط للأيونات، وليست الإلكترونات، أن تنتقل خلال المادة الصلبة - أو سيكون الجهاز دائرة - قصر short circuit. تتحرر الإلكترونات عند القطب المشحون إيجابياً وتنتقل حول الدائرة الخارجية حيث يمكن تسخيرها لشغل مفيد. إن القوة الدافعة الكهربائية (emf)، أو الجهد الناتج بواسطة الخلية تحت ظروف دائرة مفتوحة قياسية، يكون له علاقة بتغيير طاقة جيبس الحرة Gibb's free energy للتفاعل بالمعادلة الآتية:

(٥, ١٤)

$$\Delta G^\circ = -nE^\circ F$$

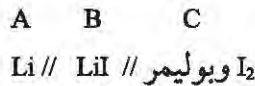
حيث  $n$  هي عدد الإلكترونات المتحولة في التفاعل،  $E^\ominus$  هي  $emf$  القياسية للخلية (الجهد المولد تحت ظروف التيار-صفر المثالية) و  $F$  هي ثابت فراداي Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$  أو  $96485 \text{ J V}^{-1}$ ). تكون الطاقة المخزنة في البطارية هي معامل للطاقة المتولدة بتفاعل الخلية و كمية المواد المستخدمة؛ وعادة ما يعبر عنها بـ وات- ساعات،  $Wh$  (تيار  $\times$  جهد  $\times$  زمن تفريغ).

إن السبب في أن بطاريات الحالة الصلبة تكون متحملة الاستخدام هو أنه بالإمكان إنجازها عبر مدى حراري واسع، يكون لها عمر ذاتي طويل، وبالإمكان تصنيعها بحيث تكون صغيرة للغاية. إن البطاريات خفيفة الوزن القابلة للشحن يمكن صنعها لكي تعطي قوة كافية لبقاء التليفونات المتحركة لعدة أيام والخواسب المحمولة لعدة ساعات. بالإمكان أن تستخدم كبديل احتياطي لمصادر الطاقة وقد تكون حتمياً مفيدة كمصادر وقود بديلة (كقوة محرك للسيارات).

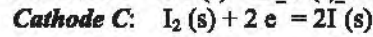
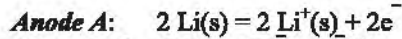
### بطاريات الليثيوم Lithium batteries

بسبب الحاجة إلى بطاريات صغيرة خفيفة الوزن، فإن الطاقة المخزنة في بطارية لا تكون هي دائماً المؤشر الأكثر فائدة مستحقة. الأكثر أهمية هو كثافة الطاقة  $energy\ density$  (وات- ساعات مقسوماً على وزن البطارية بالتر) أو الطاقة النوعية  $specific\ energy$  (وات- ساعات مقسوماً على وزن البطارية بالكيلوجرامات). تكون العناصر الخفيفة مثل الليثيوم مرشحات واضحة لمواد البطارية تلك.

رغم أن  $LiI$  له موصلية أيونية منخفضة نوعاً ما (الشكل رقم ٥,٧)، فإن استخدامه في بطاريات منظمة لضربات القلب للغرس قد تم اقتراحه في البداية بواسطة ويلسون جريتباخ Wilson Greatbatch وونت Went للإنتاج في بداية السبعينيات (الشكل رقم ٥,١٦). نكون بحاجة إلى هذه البطاريات لتقديم تيار منخفض، لكن يمكن جعلها صغيرة جداً، تستغرق وقتاً طويلاً ولا تُنتج غازاً وبالتالي يمكن ختمها بإحكام، وفوق كل هذا، يمكن الاعتماد عليها بشكل كبير. يكون  $LiI$  هو الإلكتروليت الصلب الذي يفصل المصعد (الليثيوم) عن المهبط (يود مغموس في موصل بوليمري، بولي-2-فينيل بيريدين poly-2-vinyl-pyridine) الذي يعتمد على الشكل رقم (٥,١٥) ويمكن وصفه على أنه:



تكون تفاعلات القطب:

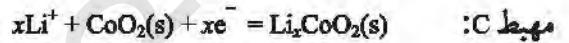
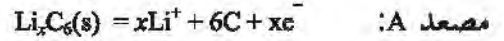
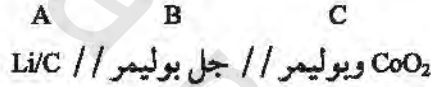


بسبب أن LiI يحتوي على عيوب شوتكي ذاتية، فإن كاتيونات  $\text{Li}^+$  الصغيرة تكون قادرة على أن تمر خلال الإلكتروليت الصلب، بينما تذهب الإلكترونات المتحررة حول دائرة خارجية.



الشكل رقم (١٦، ٥). (a) خلية LiI منظمة لضربات القلب Greatbatch سابقة (19973) الحجم التقريبي 5×8cm (b) النسخ الحديثة تكون أصغر بكثير (c) مكونات بطارية LiI حديثة (بجاملة من ويلسون Wilson Greatbatch Technologies, Inc.).

إن عمل بطاريات قابلة للشحن يمكن الاعتماد عليها قد أثبت أنه مسألة صعبة للغاية بسبب أن الليثيوم يُعاد ترسيبه في حالة مجزأة دقيقة تكون نشطة جداً ويمكنها أن تسبب احتراقاً. ناحية ثانية، فإن تكنولوجيا البطاريات المحتوية على الليثيوم قد تم تطويرها بشكل سريع في السنوات الأخيرة. في التسعينيات طورت شركة سوني بطاريات أيون ليثيوم قابلة للشحن، والتي يتم إعادة استخدامها عدة مرات. إن خفة وزنها قد جعلتها شائعة الاستخدام في الهواتف النقالة والحاسوبات المحمولة (الشكل رقم ١٧، ٥). يكون تفاعل التدوير هو  $\text{Li}$  مع أكسيد عنصر انتقالي مثل  $\text{CoO}_2$ ، لكي يكون مركب إقحام  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . يُصنع المصعد من ليثيوم مغموس في كربون جرافيت، الذي يعمل أيضاً مركب إقحام *intercalation compound*، عادة  $\text{C}_6\text{Li}$ ، لكن ذلك الذي يطلق  $\text{Li}^+$  بسهولة فهو الذي من ثم يتقل خلال إلكتروليت بوليمري موصل (انظر الفصل السادس) إلى المهبط  $\text{CoO}_2$ . تتأرجح أيونات  $\text{Li}$  بين مركبي الإقحام، لا يكون فلز الليثيوم موجوداً بعد، طارداً كل المواد الخطرة المصاحبة لبطاريات الليثيوم. يمكن استخدام مواد مهبط متنوعة مثل  $\text{CoO}_2$ ،  $\text{NiO}_2$ ،  $\text{TiS}_2$  و  $\text{MnO}_2$ .

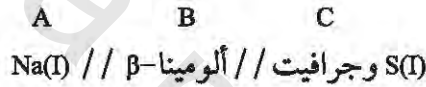


الشكل رقم (١٧، ٥). حاسوب محمول يعمل ببطارية أيون ليثيوم خفيفة الوزن قابلة للشحن.



## بطاريات صوديوم Sodium batteries

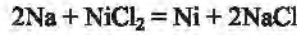
تم وضع توصيل  $\text{Na}^+$  للاستخدام في بطاريات ثانوية تعمل عند درجات حرارة عالية - بطارية صوديوم كبريت sodium sulfur battery. يستخدم هذا النظام إما ناسيكون وإما ألومينا  $\beta$ -كألكتروليت. من المعادلة (٥،١٤)، لكي نحصل على جهد ضخم من خلية، لا بد أن يكون لدينا تفاعل خلية بتغير سالب كبير في طاقة جيبس الحرة، مثل تفاعل بين فلز قلوي وهالوجين قد يعطى هذا. في حدود طاقة معينة، قد يعطي تفاعلاً مثل هذا حوالي  $110 \text{ Wh kg}^{-1}$  من مادة بسبب أنها تُدخل تفاعلاً عالي الطاقة بين مواد خفيفة. لا بد لمثل تلك المواد أن تكون مفصولة بالكتروليت غير منفذ للإلكترونات، لكن تعبر من خلاله الأيونات. يفصل الإلكتروليت الصوديوم المنصهر من الكبريت المنصهر وعند السطح البيني كبريت/إلكتروليت يحدث تفاعل معقد مكوناً بولي كبريتيدات الصوديوم. تستمد الطاقة اللازمة لبقاء الخلية عند درجة حرارة التشغيل  $300^\circ\text{C}$  من تفاعل الخلية الفعلي. يكون تفاعل الخلية معطى هنا لواحد من تلك التفاعلات (الشكل رقم ٥،١٥):



تتكون البولي كبريتيدات فيما بعد ويكون التفريغ محددًا بتركيب  $\text{Na}_2\text{S}_3$  تقريباً. رغم أن هذه التفاعلات معقدة جداً فإن تطبيق تيار من مصدر خارجي يمكن أن يعكس عملية القطب. لسنوات عديدة كان هناك اهتمام مكثف في تطوير هذا النظام الخفيف الوزن والعالي الطاقة لتشغيل سيارات كهربائية، لكن تضاعف هذا الاهتمام الآن بسبب السمات الصارمة المطلوبة (تحتوى على كياويات نشطة وحرارة للغاية عند  $300^\circ\text{C}$ ) بالإضافة إلى مشاكل المصداقية.

لقد توجه الاهتمام حالياً تجاه نظام عالي الحرارة مماثل، بطارية زيبرا ZEBRA battery، التي تستخدم أيضاً ألومينات  $\beta$ - كمصدر موصل بأيون  $\text{Na}^+$ . يتم إحلال قطب الكبريت بكلوريد النيكل أو بمخلوط من كلوريدات الحديدوز والنيكل. يكون الاتصال بين قطب  $\text{NiCl}_2$  والإلكتروليت الصلب رديء حيث إن كليهما مادة صلبة،

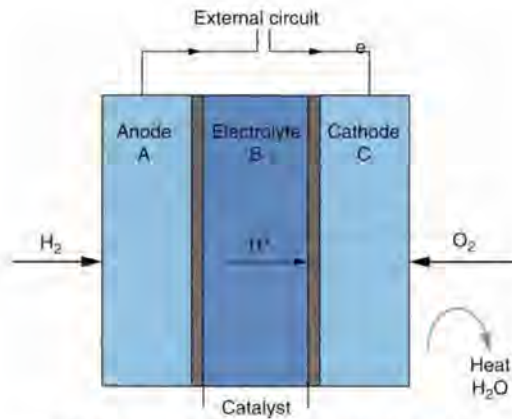
ويتم تحسين سريان التيار بإضافة إلكتروليت سائل ثان (مصهور  $\text{NaAlCl}_4$ ) بين هذا القطب والألومينا  $\beta$ . يكون تفاعل الخلية الكلي:



تعطى الطاقة النوعية الخاصة لهذه الخلية بقيمة أكبر من  $100 \text{ Wh kg}^{-1}$  دافعة كهربائية للقدرة بواسطة هذه البطاريات بمدى حتى  $250 \text{ Km}$ ، كافياً للاستخدام اليومي في مدينة ما. تكون هذه البطاريات قابلة للشحن بشكل كامل، آمنة، وقد وجد أنها لا تحتاج إلى صيانة لأكثر من  $100000$  كجم؛ لهذا فهي تعتبر مقترحاً جذاباً للدفاعات الكهربائية مستقبلاً.

### خلايا الوقود Fuel cells

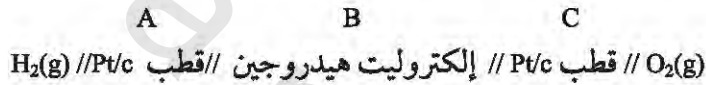
تعمل خلايا الوقود على بعض المبادئ مثل البطارية (الشكل رقم ١٨، ٥) - الفرق في أنه بدلاً من أن يكون "الوقود" محتويًا في مواد القطب كما في البطارية، فإنه الآن يتم تغذيته خارجياً للأقطاب. إن لهذا ميزة كبرى في أن البطارية يمكن أن تعمل بشكل مستمر طالما كان الوقود متوفراً، خلافاً للبطارية التي إما أن تُلقي بعيداً بمجرد استنفاد مادة البطارية (أولية) وإما يُعاد شحنها بتوصيلها بمصدر كهربائية لعدة ساعات (ثانوية/ قابلة للشحن) لكي تعكس تفاعل الخلية. في خلية الوقود، يكون الوقود المستعمل عادة هيدروجين وأكسجين (هواء)، التي تتفاعل معاً كهروكيميائياً لكي تنتج الماء، كهرباء، وحرارة. يتم تغذية المصعد بالهيدروجين ( $\text{H}_2$ ) حيث يتأكسد إلى أيونات  $\text{H}^+$  تنتقل خلال الإلكتروليت إلى المهبط، حيث تتفاعل بواسطة مصعد  $\text{O}_2$ . ميزة أخرى مهمة لخلايا الوقود هو أن النواتج الثانوية من الماء والحرارة كليهما من المحتمل أن تكون مفيدة وغير ملوثة. تعني الحقيقة بأن الهيدروجين والأكسجين يتحدا عند درجات حرارة منخفضة مقارنة بالاحتراق العادي، إن التفاعلات الجانبية المنتجة للملوث  $\text{NO}_x$  بالإمكان تجنبها. تعمل خلايا الوقود بكفاءة  $50\%$  أو أكثر. يُقارن هذا بـ  $15$  إلى  $20\%$  لماكينات الاحتراق الداخلي و  $30\%$  لماكينات الديزل.



الشكل رقم (٥، ١٨). رسم تخطيطي لخلية وقود.

يتم حالياً تطوير خلايا الوقود بشكل مكثف حيث إن لديها احتمالية أن تقدم القدرة في صورة غير ملوثة نسبياً. يتطلب التشريع في الولايات المتحدة الأمريكية أن نسبة كل المركبات الجديدة ينبغي أن لا تبعث هيدروكربونات أو أكاسيد نيتروجينية (ما يسمى مركبات الانبعاث صفر *zero emission vehicles*) إن آلة الاحتراق الداخلية الحالية لا يمكنها أن تقابل هذه المتطلبات المشددة ولهذا لا بد من إيجاد البديل. المكافحات الرئيسية هي سيارات الكهرباء التي تجرى إما بالبطارية أو بخلايا الوقود أو باتحاد منهما. يشمل تطوير البناء الآن الباصات والسيارات المقادة بخلية الوقود، أيضاً تم تطوير مصادر الطاقة للمنازل والمصانع وخلايا وقود دقيقة للتليفونات المحمولة والحاسوبات المتنقلة.

مع كل هذه المميزات لخلايا الوقود، توجد تعقيدات وسلبيات في استخدامها. يكون اختزال الأكسجين عند الكاثود بطيئاً إلى حد ما عند درجات حرارة منخفضة. لكي نزيد من معدل التفاعل يتم إدخال حافز Pt الباهظ الثمن إلى أقطاب الكربون. لو أن الإلكترونات تسمح بمرور أيونات  $H^+$  يمكن كتابة تفاعل الخلية:



تكون القوة الدافعة الكهربائية *emf* المحسوبة لهذه الخلية من دالة جيبس لتفكك الماء هي  $E^{\circ} = 1.229 \text{ V}$  عند  $298 \text{ K}$ ، لكن يقل هذا مع درجة الحرارة إلى حوالي  $1 \text{ V}$  عند  $500 \text{ K}$ . يكون الحل الوسط في تصميم الخلية لهذا مطلوباً بين الجهد المتولد ودرجة حرارة تشغيل عالية بدرجة كافية للحفاظ على تفاعل سريع.

يأتي مصدر الأكسجين ببساطة من الهواء، لكن تكون المشكلة الأكبر هي تحويل، نقل وتخزين الهيدروجين. أن تكون البنية التحتية لمحطات الوقود هي لإمداد وقود سائل: بترول (جازولين) وديزل. إن غاز الهيدروجين عند درجة حرارة الغرفة هو الأخف كثافة بين كل العناصر ويجب أن يتم ضغطه أو إسالته لكي يتم تخزينه في حجم طبع. يحتاج الهيدروجين المضغوط إلى وعاء قوي يمكنه أن يقاوم الضغوط العالية الداخلة؛ تكون هذه الأسطوانات ثقيلة جداً. يتطلب الهيدروجين السائل تبريداً ولا بد أن يحفظ بارداً جداً (تكون نقطة الغليان هي  $-253 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )، بحيث لا بد للحاويات أن تكون معزولة للغاية. هناك أبحاث تحت الدراسة لتطوير مواد مثل أنابيب الكربون النانوية، التي سوف تخزن كميات من الهيدروجين وتطلقه عند الحاجة. بالرغم من أن الهيدروجين ربما

يكون أقل خطورة من وقود الهيدروكربون السائل، فإن الملاحظات العامة عن السلامة الخاصة به في حاجة إلى أن يتم تجاوزها: كثير من الناس قد شاهدوا منطاد هندنبرج ينفجر عند الهبوط.

يكون الهيدروجين أيضاً في حاجة إلى توليده؛ يتم إنتاج هيدروجين عالي النقاوة المطلوب لبعض خلايا الوقود إلكتروليتيًا، العملية المكلفة اقتصادياً إلا إذا تواجدت مصادر كهرباء رخيصة مثل الطاقة الشمسية، أو القوى الهيدروكهربية. إن البديل هو استخدام تفاعل تهذيب كيميائي *reforming reaction*، حيث تتفاعل مصادر غنية بالهيدروجين، مثل الميثان أو الميثانول مع البخار لتنتج الهيدروجين وثاني أكسيد الكربون. لكي نتجنب مشاكل النقل والتخزين، يمكن للهيدروجين أيضاً أن ينتج موضعياً باستخدام مهذب ومغذ مباشرة داخل خلية الوقود. لتفاعل التهذيب مشاكل خاصة، في أن الحافز يكون مسمياً بالكبريت في الخلية. بالإضافة إلى هذا، يتم إنتاج كميات صغيرة من أول أكسيد الكربون بالتوازي مع الهيدروجين في تفاعل التهذيب، وهذا أيضاً يسمم حافز Pt في خلية الوقود وبالتالي اختزال كفاءتها.

لقد تواجدت خلايا الوقود لفترة زمنية طويلة؛ كان عام 1839 حيث صنع وليام جروف في *William Grave*، الفيزيائي من ويلز أول خلية وقود عاملة، إلى عام 1959 حيث أنتج توم باكون *Tom Bacon* في جامعة كامبردج كمية من خلايا وقود قلبية مكونة التي أنتجت 5 kW من القدرة. في نفس التوقيت تقريباً طور ويلارد جروب *Willard Grubb* وليونارد نيدر اش *Leonard Niedrach* في شركة جنرال إلكتريك غشاء موصل خلية وقود بحافز Pt على شبكة Ti سلكية التي استخدمت في برنامج الفضاء أرض - مدار لجميني *Gemini*. بعام 1965 طور برات *Pratt* وهيتني *Whitney* خلايا الوقود القلبية الأطول عمراً (AFC) للاستخدام في إرسالات أبوللو *Apollo* حيث قدما كل من القدرة وماء الشرب لرواد الفضاء. في عام 1983 تم تأسيس محطة بالارد *Ballard power* (كندا) وفي عام 1993 تم إمطة اللثام عن أول باصات بخلية الوقود التي ذهبت للخدمة في فانكوفر *Vancouver* وشيكاغو *Chicago*. شهد عام 2004 أول باصات تعمل بخلية الوقود في لندن (الشكل رقم ١٩، ٥).

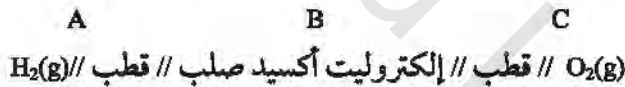
أنواع عديدة من خلايا الوقود الآن تحت التطوير باستخدام أنظمة إلكتروليت: حمض الفوسفور (PAFC)، كربونات مصهورة، قلبية (MCFC)، مبادلات حرارة، سيراميك بروتوني، زنك - هواء (PCFC)، غشاء متبادل أيون (PEM)، ميثانول مباشر (DMFC)، وأكسيد صلب (SOFC). تحتوي الأربع الأخيرة على إلكتروليات صلبة.



الشكل رقم (١٩, ٥). حافلة Mercedes Citaro بدون عادم تتحرك في لندن بخلية وقود Ballard® (هدية Ballard Power Systems).

### خلايا وقود أكسيدي صلبة (SOFCs) Solid Oxide Fuel Cells

تطبق SOFCs إلكتروليت أكسيد سيراميكي (سيريا أو زركونيا مشابة باليتريا  $Y_2O_3/ZrO_2$ ) التي تصبح موصلة بأيون  $O^{2-}$  عند درجات حرارة عالية ( $800 - 1000^\circ C$ )؛ لهذا النظام عيب، وهو احتياجه إلى طاقة لتسخين الخلية، لكن الميزة أنه عند هذه الدرجة يمكن لإنتاج التهذيب و  $H^+$  أن يحدث داخلياً بدون الحاجة إلى حوافز Pt غالية. بسبب الزمن الطويل اللازم لإحضار الخلية لدرجة حرارة التشغيل الخاصة بها، لا تكون مفيدة لتشغيل أجهزة، لكن بالإمكان استخدامها لإنتاج القدرة في المباني والصناعة (الشكل رقم ٢٠, ٥). يكون تفاعل الخلية هو:



من الأهمية القصوى أن يقاوم إلكتروليت الأكسيد الصلب الظروف الخارجية للهيدروجين عند المصعد عند  $800^\circ C$  أو أعلى. تحت هذه الظروف، عديد من الأكاسيد بالإمكان اختزالها، مطلقة إلكترونات وبالتالي تعود إلى موصلية إلكترونية غير مرغوب فيها.

يجب لمواد المهبط المستخدمة أن توصل بكل من أيونات أكسيد وإلكترونات بدرجة كافية، لكن بالإضافة للتناغم، لا بد أن يكون لها معاملات تمدد حراري متماثلة كما للإلكتروليت. يكون البيروفسكيت المشاب بالآسترنيشيوم LMS (انظر المقطع ٢, ٤, ٥) واحداً من المواد المختارة.

### خلايا وقود بغشاء تبادل بروتون (PEM) Proton exchange membrane fuel cells

يوجد حالياً اهتمام واسع بخلايا (PEM) التي تعمل عند درجات حرارة أقل بكثير ( $80^{\circ}\text{C}$ ). يكون الإلكتروليت غشاءً بوليمرياً موصلاً (انظر الفصل السادس)، عادة نافيون Nafion، الذي هو فلور بوليمر مسلفنة sulphonated fluoropolymer مصنوعة بواسطة دوبونت Dupont، تم تقويتها بواسطة كوري-تكس Core- $\text{Tex}^{\text{TM}}$ . تسمح مجموعة  $\text{SO}_2\text{OH}$  القوية حامضياً بمرور أيونات  $\text{H}^+$ ، لكن ليست الذرات أو الإلكترونات. يكون المخرج عادة  $1\text{ V}$  عند  $80^{\circ}\text{C}$ ؛ مع تدفق تيار  $0.5\text{ A cm}^{-2}$ ، ينخفض هذا إلى  $0.5\text{ V}$  بسبب المقاومات الأومية. يوفر غشاء  $1\text{ m}^2$  وإلى  $1\text{ kW}$ . لكي نتج مخرج الطاقة الصحيح، يوضع عدد من الخلايا معاً لكي تكون ركاه Stack. لمعظم مصانع السيارات الآن نموذج أولي لأجهزة باتبعات صفر (الشكل رقم ٥,٢١)، وذهبت أول سيارة تعمل بخلية هيدروجين للخدمة في USA في 2005.

تم عمل خلايا وقود 250 كيلووات، التي تقدم حرارة وكهرباء كافية لقدرة الصناعة، وأيضاً للمؤسسات التي تكون بحاجة إلى مصادر قدرة احتياطية مثل البنوك والمستشفيات (الشكل رقم ٥,٢٠). يمكن إنتاج أنظمة أصغر ( $7\text{ kW}$ ) بحجم ثلاجة والتي يمكن أن توفر كل الطاقة اللازمة لمنزل ويمكن للحرارة الناتجة أن تسخر لتوفير ماء ساخن. مازالت خلايا الوقود يستخدم لتشغيل مكوك الفضاء. بسبب مبادرة الوحدة الأوربية صنعت دايملر كريسلر Daimler Chrysler بين 20 - 30 باص بخلية الوقود للاستخدام في ثماني مدن أوربية، ثلاث منها بقيت في لندن (2005). تعمل الباصات على هيدروجين مضغوط مخزن في حاويات فوق السطح بقدرة  $200\text{ kW}$ . يتم إعادة شحن الأسطوانات من محطة تعبئة الهيدروجين أقيمت بواسطة شركة البترول البريطانية British petroleum للمشروع. لكل حافلة مدى حتى  $300\text{ km}$  بسرعة قصوى  $80\text{ Km}$  بالسعة وتحمل 70 راكباً.



الشكل رقم (٥,٢٠). خلية وقود بحجم على نطاق صناعي  $220\text{ kW}$  تم تصنيعها بواسطة Siemens (هدية من Siemens PG CTET)

(Stationary Fuel Cells, Europe).



الشكل رقم (٥،٢١). سيارة بخلية وقود الهيدروجين من شركة هوندا موتورز Honda Motor Company's hydrogen بممدى 170 ميل وسرعة قصوى 93 ميل في الساعة (مجملة من Ballard Power Systems).

على النطاق الأصغر فإن خلايا الوقود الصغيرة، ربما تحل محل البطاريات في جهاز كهربائي مثل الهواتف، والحاسبات المحمولة. يمكن لهذه الخلايا أن يعاد ملئها بسهولة وسرعة بإضافة مزيد من الوقود في صورة كبسولة ميثانول.

رغم أن خلايا الوقود توفر احتمالات مثيرة للمستقبل إلا أن النظرة الحالية لها هي أن الكهرباء الناتجة منها ما تزال مكلفة. أي شيء حتى ثماني مرات تلك الناتجة من محطة التوليد التقليدية بالتوربينات غازية الاشتعال. إن خلايا الوقود بحاجة أيضاً إلى التطوير في مدى مصداقيتها مع حفازات أفضل لا يتم تسممها بالانبعاثات من المهدب. ليس هناك شك، من ناحية ثانية في أنها منافسات قوية لتكنولوجيا المستقبل موفرة كما هي تعمل احتمالية التحرك تجاه "اقتصاد هيدروجين" أخضر، هكذا باستبعاد انبعاثات غاز الصوبة (greenhouse gas).

#### مجسات Sensors

تستخدم الزركونيا المثبتة بالكالسيوم في الكشف عن الأكسجين، في كل من عدادات أكسجين oxygen meters ومجسات أكسجين oxygen sensors. يصف الشكل رقم (٥،٢٢) لوحة من زركونيا مثبتة بكالسيوم تعمل كإلكتروليت صلب، B، الذي يفصل منطقتين محتويان على أكسجين عند ضغطين مختلفين. يتجه ضغطا الغازين إلى أن يتعادلا لو كان بالإمكان، ومن ثم لو أن  $p' > p$ ، فإن أيونات الأكسجين التي تكون قادرة على أن تعبر خلال الزركونيا المثبتة تتجه إلى أن تمر خلال المادة الصلبة من الناحية اليمنى إلى اليسرى. ينتج هذا الاتجاه (بسبب أن

الأيونات تكون مشحونة) فرق جهد، مشيرة إلى أن الأكسجين يكون موجوداً (في المجس) ويعطى قياس هذا الفرق قياساً لفرق ضغط الأكسجين (في عداد الأكسجين).

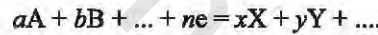
يختزل غاز الأكسجين إلى  $O^{2-}$  عند قطب الطرف الأيمن (C). تكون أيونات الأكسيد قادرة على أن تعبر خلال الزركونيا المشابة وتتأكسد إلى غاز الأكسجين عند قطب الطرف الأيسر (A). تكون معادلة تفاعل الخلية هي:



تحت ظروف قياسية يمكن أن نربط التغير في طاقة جيبس الحرة للتفاعل السابق بقيمة emf القياسية للخلية:

$$(٥, ١٤) \quad \Delta G^\phi = -n E^\phi F$$

تسمح معادلة نرنست Nernst equation بحساب emf للخلية تحت ظروف غير قياسية E. إذا أعطى تفاعل الخلية بالمعادلة العامة:



من ثم:

$$(٥, ١٥) \quad E = E^\phi - \frac{2.303RT}{4F} \log \left\{ \frac{a_X^x a_Y^y \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \right\}$$

حيث تكون الكميات  $a_x \dots$  إلخ هي نشاطات activities المتفاعلات والنواتج. بتطبيق معادلة نرنست لتفاعل الخلية في عداد الأكسجين، نحصل على:

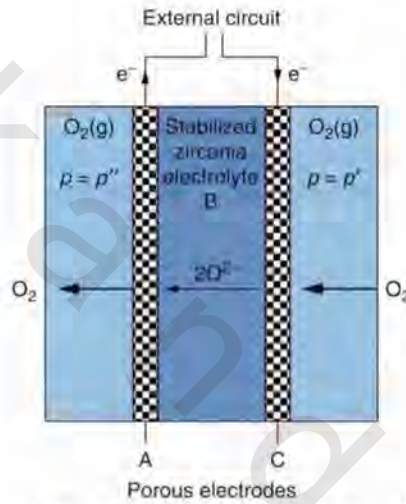
$$E = E^\phi - \frac{2.303RT}{4F} \log \frac{p''}{p'}$$

تكون  $E^\phi$  في هذه الحالة الخاصة فعلياً صفر بسبب أنه عند ظروف قياسية سيكون ضغط الأكسجين على كل جانب 1 atm ولن يكون هناك فرق جهد خالص. بوضع ضغط الأكسجين على أحد جوانب الخلية ( $p''$  على سييل المثال) عند ضغط مرجعي معروف، عادة إما أكسجين نقي عند 1 atm وإما ضغط الأكسجين الجو (0.21 atm). بعمل هذين التغيرين، نحصل على:

$$E = \frac{2.303RT}{4F} \log \frac{p'}{p_{ref}}$$



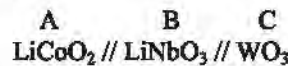
تكون كل الكميات في هذه المعادلة الآن معروفة أو يمكن قياسها، لتقدم قياس مباشر لضغط الأكسجين غير المعروف  $P'$ . لكي تعمل هذه الخلية لا يجب أن يكون هناك توصيل إلكتروني خلال الإلكتروليت. تجد عدادات الأكسجين استخدامات صناعية في الكشف عن الأكسجين في مخلفات غازية في المستودعات أو الأنابيب المستهلكة، في فحص داخل تشغيل الأفران وفي قياس محتوى الأكسجين في الفلزات المصهورة أثناء عملية الإنتاج. لقد طبق نفس هذا المبدأ في تطوير مجسات لغازات أخرى باستخدام إلكتروليت مختلفة تشمل الأمثلة  $H_2$ ،  $F_2$ ،  $Cl_2$ ،  $CO_2$ ،  $SO_2$  و  $NO_x$ .



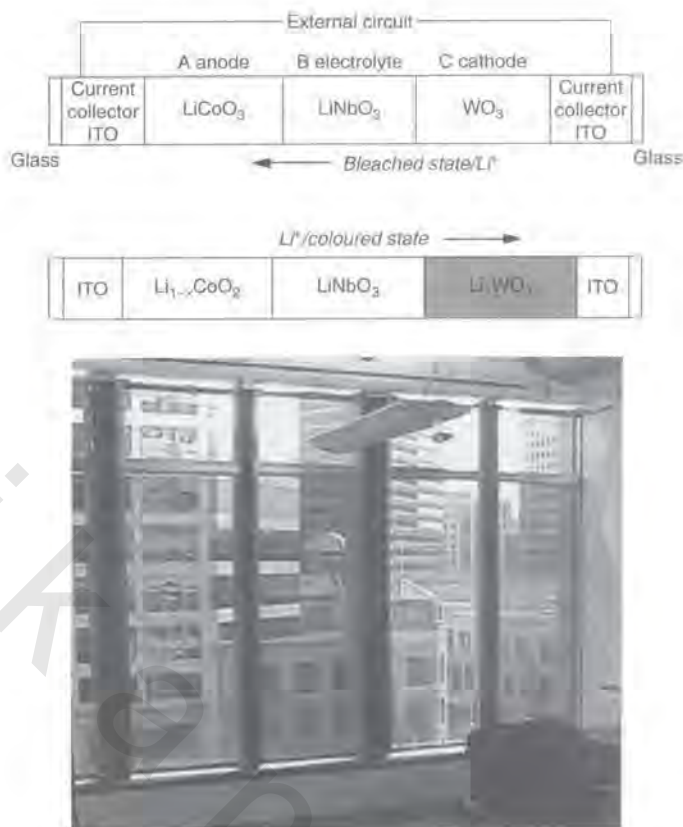
الشكل رقم (٥، ٢٢). رسم تخطيطي لعداد أكسجين.

### وسائل كهروكرومية Electrochromic devices

تعمل الوسائل الكهروكرومية بإحساس مخالف لخلية كهروكيميائية: بدلاً من تسخير التفاعل الكيميائي بين الأقطاب لكي يعطي تياراً كهربياً، يطبق التيار الكهربائي إلى الخلية، محدثاً حركة أيونات خلال الإلكتروليت ومُخَلِّفاً مركباً ملوناً في واحد من الأقطاب. عندما يطبق تيار كهربائي للنظام الآتي (الشكل رقم ٥، ٢٣):



تسري أيونات  $Li^+$  من المصعد، خلال الألكتروليت عديم اللون لكي تكون  $Li_xWO_3$  عند المهبط، لتغيره من عديم اللون غالباً إلى أزرق غامق. يعطى هذا الاحتمالية لوسائل ذكية مثيرة مثل النوافذ، التي يمكن أن تتحول من صافي إلى ملونة لكي تضبط درجة الحرارة في المباني والسيارات.



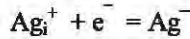
الشكل رقم (٥، ٢٣). (a) مخطط لجهاز كهروكرومي (b) نوافذ مكتب إلكتروكرومي (مجانلة من Pilkington plc).

### (٥، ٥) فوتوغرافيا

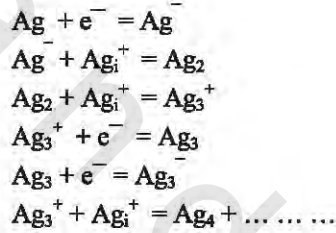
#### Photography

يتكون مستحلب الفوتوغرافيا من بلورات صغيرة جداً من  $\text{AgBr}$  (أو  $\text{AgI} - \text{AgBr}$ ) منتشرة في جلاتين. يكون هذا مدعوماً على ورق أو بلاستيك رفيع لتكوين الفيلم الفوتوغرافي. تكون البلورات الصغيرة عادةً ألواحاً ثلاثية أو سداسية تسمى حبيبات  $\text{grains}$ . يتم إنهاء هذه بحرص شديد موضعياً بعدد من عيوب تركيبية بقدر الإمكان وتتراوح في الحجم من  $0.05$  إلى  $2 \times 10^{-6} \text{ m}$ . أثناء عملية التصوير الفوتوغرافي يسقط الضوء على  $\text{AgBr}$  منتجاً ذرات  $\text{Ag}$  في بعض الحبيبات؛ تكون هذه حتمياً الأجزاء السوداء من النيجاتيف. تحتوي الحبيبات التي تتأثر بالضوء على ما يسمى الصورة المستترة  $\text{Latent image}$ . من المهم لحبيبات أن تكون خالية من عيوب تركيبية مثل الانخلاعات وحدود الحبيبة، بسبب أن هذه تتداخل مع ترسيب ذرات  $\text{Ag}$  على سطح الحبيبات. من ناحية ثانية، يعتمد تكوين الصورة المستترة على وجود عيوب نقطية.

يكون لكل من AgBr و AgI تركيب NaCl أو ملح الصخر البلوري. من ناحية ثانية، على عكس هاليدات القلوي التي تحتوي أساساً على عيوب شوتكي Schottky، يبدو AgBr أنه يحتوي غالباً على عيوب فرنكل Frenkiel في صورة أيونات  $Ag^+$  خلالية. لكي تملك حبيبة صورة مستترة يتكون عنقود من بضع ذرات Ag (مثل أربعة) على السطح. إن تكوين عناقيد من ذرات Ag عملية معقدة ولا تزال غير مفهومة بالكامل حتى الآن. رغم هذا، فمن المعتقد أن تتم على عدة خطوات. تكون الخطوة الأولى عندما يخبط الضوء واحدة من بلورات AgBr ويرتقى إلكترون من نطاق تكافؤ إلى نطاق توصيل. يكون فجوة نطاق AgBr 2.7 eV، وبالتالي يكون الضوء الممتص مشاهداً من النهاية الزرقاء للغاية من الطيف. يعادل هذا الإلكترون حتماً واحدة من أيونات الفضة الخلالية ( $Ag_i^+$ ):



في الخطوات التالية على ذرة Ag الدقيقة هذه أن تنمو في عنقود من الذرات على سطح البلورة. تكون الخطوات المحتملة لهذه الخطوات هي:



لاحظ أن العناقيد المرقمة فدياً فقط تبدو هي التي تتداخل مع الإلكترونات.

واقعيًا، تكون العمليات أكثر تعقيداً من هذا بسبب أن المستحلبات المصنوعة من AgBr نقي لا تكون حساسة بالقدر الكافي، وبالتالي فإنها تحتوي أيضاً على محسّسات sensitizer مثل الكبريت أو أصباغ عضوية، التي تمتص الضوء بطول موجي أطول من AgBr وبالتالي تمدد نطاق الطيف. تكون المحسّسات مصائد للإلكترونات الضوئية على سطوح الحبيبات؛ تنتقل هذه الإلكترونات حينئذ من مستوى طاقة مثار من المحسّس إلى نطاق التوصيل من AgBr.

يعامل الفيلم المحتوي على الصورة المستترة بمواد كيميائية متنوعة لكي ينتج نيجاتيف ثابت. قبل كل شيء يتم إظهاره، يستخدم عامل مختزل مثل محلول قلوي من الهيدروكينون لكي يختزل بلورات AgBr إلى Ag. تعمل العناقيد من ذرات الفضة كحافز لعملية الاختزال هذه ويتم اختزال كل الحبيبات مع صورة مستترة إلى Ag. تكون العملية محكمة بمعدل، من ثم فإن الحبيبات التي لم تتفاعل مع الضوء لا تكون متأثرة بالمظهر (إلا إذا تم إظهار

الفيلم لفترة زمنية طويلة، حيث سيتم اختزالها حتماً وتظهر صورة مضبية). الخطوة الأخيرة في إنتاج النيجاتيف هي إذابة  $AgBr$  الحساس للضوء المتبقي خارجياً. يتم عمل هذا باستخدام ثيوكبريتات صوديوم  $Na_2S_2O_3$  ملح هيبو، الذي يكون معقداً ذائباً في الماء مع أيونات  $Ag^+$ .

### (٥,٦) مراكز تلون

#### Colour Centers

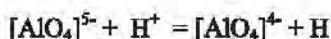
أثناء البحث المبكر في ألمانيا، لوحظ أنه في حال تعرض بلورات من هاليدات القلوي إلى أشعة سينية، فإنها تصبح فاتحة اللون. أعتقد بأن اللون يكون مصاحباً لعب معروف يسمى *Farbenzentre* (مركز تلون) ويختصر الآن على أنه مركز *F-Centre*. من ذلك الحين وجد أن أشكال عديدة من الإشعاع على الطاقة (نيوترونات، أشعة سينية، UV) سوف تُحدث مراكز *F*. يكون اللون الناتج بواسطة مراكز التلون دائماً مميزاً للبلورة العائل، من ثم على سبيل المثال يصبح  $NaCl$  أصفر- برتقالي عميق، يصبح  $KCl$  بنفسجي و  $KBr$  أزرق- أخضر.

تبعاً لذلك وجد أن مراكز *F* يمكن أن تُنتج أيضاً بتسخين البلورة في بخار من فلز قلوي: يعطي هذا مفتاحاً لحل لغز طبيعة هذه العيوب. تنتشر ذرات فلز القلوي الزائدة داخل البلورة وتستقر على مواضع كاتيون؛ في نفس الوقت ينشأ عدد مكافئ من شغرات موضع أنيون ويعطى تأين فلز قلوي كاتيون مع إلكترون مقتنص عند شغرة أنيون (الشكل رقم ٥,٢٤). في الحقيقة ليس من الأهمية معرفة أي فلز قلوي قديم قد تم استخدامه. لو سخن  $NaCl$  مع البوتاسيوم، فلن يتغير مركز *F* بسبب أنه يكون مميزاً للإلكترون المقتنص عند شغرة أنيون في الهاليد العائل. لقد أثبت عمل طيفية طنين غزل الإلكترون *ESR* أن مراكز *F* هي بالفعل إلكترونات غير مقترنة مقتنصة مواضع شبكية (أنيون) شاعرة.

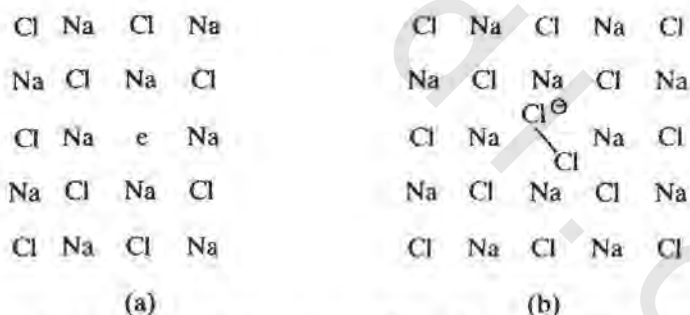
يقدم الإلكترون المقتنص مثلاً كلاسيكياً على "إلكترون في صندوق". تكون هناك سلسلة من مستويات طاقة متاحة للإلكترون وتقع الطاقة اللازمة من مستويات طاقة متاحة للإلكترون وتقع الطاقة اللازمة للنقل من مستوى طاقة إلى آخر في الجزء المرئي الطيف الكهرومغناطيسي: وجد معدن الفلوريت ( $CaF_2$ ) في دربشيري *Derbyshire* بالمملكة المتحدة حيث عُرف باسم "أزرق جون" *Blue John* وعُزي لونه الأزرق الأرجواني الجميل إلى وجود مراكز *F*.

إن العديد من مراكز التلون قد تم تمييزها الآن في بلورات هاليد القلوي. يتكون مركز H- Centre H- بالتسخين، على سبيل المثال NaCl في غاز Cl<sub>2</sub>. في هذه الحالة يتكون [Cl<sub>2</sub>] ويشغل موضع أنيون منفرد (الشكل رقم ٥,٢٤ (b)). يكونا مركزا F- و H- متممين لبعضهما البعض تماماً - وإذا تواجدا يلاشي أحدهما الآخر.

يقع مثال آخر مثير طبيعي لمراكز التلون في تلون معدن المرو (الكوارتز) الأصفر أو البني smoky quartz ومعدن الجمست amethyst. إن هذه الأحجار شبه الثمينة تكون في الأساس بلورات من السيلكا SiO<sub>2</sub> مع بعض الشوائب الموجودة. في حالة المرو الأصفر تحتوي السليكا على شائبة ألومنيوم قليلة. يحل Al<sup>3+</sup> محل Si<sup>4+</sup> في الشبكية وينشأ مركز التلون عندما يتداخل الإشعاع المؤين مع مجموعة [AlO<sub>4</sub>]<sup>6-</sup> محمراً إلكترونات يقتنص بواسطة H<sup>+</sup>:



تصبح مجموعة [AlO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> ناقصة إلكترونياً ويمكن اعتبارها على أن لديها "فجوة" مقتنصة عند المركز. تكون هذه المجموعة هي مركز التلون، ممتصة للضوء ومنتجة للون الداخن. في بلورة الجمست تكون الشائبة الموجودة هي Fe<sup>3+</sup>. عند التشعيع تتكون مراكز التلون [FeO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> التي تمتص الضوء لكي تعطي اللون الأرجواني المميز.



الشكل رقم (٥,٢٤). (a) مركز F- إلكترون مقتنص في فجوة أنيونية (b) مركز H-.

### (٥,٧) مركبات غير منضبطة النسبة الذرية

#### Non- Stoichiometric Compounds

#### Introduction (٥,٧,١)

أظهرت قطاعات سابقة من هذا الفصل أن بالإمكان أن ندخل عيوباً في بلورة تامة بإضافة شائبة. يحدث مثل هذا التأثير عيوباً نقطية من نوع ما أو آخر لكن لا تحدث في أزواج مكتملة لبعضها. تسمى العيوب المحثة

بالشائبة بالدخيلة extrinsic. لقد لاحظنا أيضاً أنه عند تحديد العيوب التي حدثت في البلورة، من المهم أن نعيد التذكير بأن الشحنة العامة أو الكلية على البلورة لا بد أن تكون صفراً.

تحدث مراكز التلون عند تسخين بلورة NaCl في بخار صوديوم يؤخذ الصوديوم في البلورة وتصبح الصيغة  $Na_{1-x}Cl$ . يشغل الصوديوم مواضع كاتيون، محدثاً عدداً متساوياً من شغرات أنيونية: إنها تتأين بالتالي لتكون كاتيون صوديوم مع إلكترون مقتنص عند شغرة أنيونية. تسمى المادة الصلبة بمركب غير منضبط النسبة الذرية non-stoichiometric compound بسبب أن نسبة المكونات الذرية لا تكون بعد ذلك هي العدد الصحيح البسيط الذي ستوقعه لمركبات موصّفة جيداً. تبين الدراسة الدقيقة لعدد من المواد، خاصة المواد الصلبة اللاعضوية، أنه من الشائع للنسب الذرية أن تكون غير صحيحة. يمكن لثاني أكسيد اليورانيوم أن يتراوح في التركيب من  $UO_{1.65}$  إلى  $UO_{2.25}$ ، بالتأكيد ليس  $UO_2$  التام الذي نتوقعه! توجد أمثلة أخرى عديدة، نناقش بعضاً منها بشيء من التفصيل.

ما هو نوع المركبات المستحب أن تكون غير منضبطة النسبة الذرية؟ يفترض للمركبات التساهمية "العادية" أن يكون لها تركيب محدد حيث تُشد معاً بروابط تساهمية قوية مكونة بتزاوج إلكترونين. يأخذ تكسير هذه الروابط عادة قدرأ لا بأس به من الطاقة، ومن ثم فإنه تحت الظروف العادية لا يظهر مركب خاص نطاقاً واسعاً من التركيب: يكون هذا حقيقياً لمعظم المركبات العضوية الجزيئية، على سبيل المثال. تكون المركبات الأيونية أيضاً منضبطة النسبة الذرية بسبب أنه يتطلب كمية ضخمة من الطاقة لكي نزيل أو نضيف أيونات. لقد شاهدنا، من ناحية ثانية، أنه من الممكن أن نضع بلورات أيونية غير منضبطة النسبة الذرية بإشابتها (تدميمها) بواسطة شائبة، كما مع مثال Na المضاف إلى NaCl. توجد آلية أخرى أيضاً، يمكن بواسطتها للبلورات الأيونية أن تصبح غير منضبطة النسبة الذرية: لو احتوت البلورة على عنصر بتكافؤ مغاير، من ثم فإن التغير في عدد الأيونات لذلك العنصر يمكن تعويضه بالتغيرات في شحنة الأيون؛ يحفظ هذا توازن الشحنة، لكن يغير من النسبة الذرية؛ تقع العناصر بتكافؤ متغير غالباً في العناصر الانتقالية، اللانثينيدات والأكتينيدات.

في الخلاصة، يمكن للمركبات غير منضبطة النسبة الذرية أن يكون لها صيغة لا تملك نسبة عددية صحيحة بسيطة من الذرات؛ إنها عادة ما تظهر مدى من التركيب، بالإمكان عملها بإدخال شوائب داخل النظام، لكن غالباً تكون نتيجة لقدرة الفلز على أن يظهر تكافؤاً مغايراً. بدون الجدول رقم (٥,٥) قائمة لبعض مركبات غير منضبطة النسبة الذرية بالإضافة إلى نطاقات التركيب أو التكوين لها.

الجدول رقم (٥, ٥). نطاقات تركيب تقريبية لبعض مركبات غير منضبطة النسبة الذرية.

نطاق التركيب*		المركب
$0.65 < x < 1.25$	[ $\approx$ TiO]	TiO <sub>x</sub>
$1.998 < x < 2.000$	[ $\approx$ TiO <sub>2</sub> ]	
$0.79 < x < 1.29$	[ $\approx$ VO]	VO <sub>x</sub>
$0.848 < x < 1.000$	[ $\approx$ MnO]	Mn <sub>x</sub> O
$0.833 < x < 0.957$	[FeO]	Fe <sub>x</sub> O
$0.988 < x < 1.000$	[ $\approx$ CoO]	Co <sub>x</sub> O
$0.999 < x < 1.000$	[ $\approx$ NiO]	Ni <sub>x</sub> O
$1.50 < x < 1.52$	[ $\approx$ Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	CeO <sub>x</sub>
$1.700 < x < 2.004$	[ $\approx$ ZrO <sub>2</sub> ]	ZrO <sub>x</sub>
$1.65 < x < 2.25$	[ $\approx$ UO <sub>2</sub> ]	UO <sub>x</sub>
$0.2 < x < 0.33$		Li <sub>x</sub> V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$0 < x < 0.50$		Li <sub>x</sub> WO <sub>3</sub>
$0.971 < x < 1.064$	[ $\approx$ TiS]	TiS <sub>x</sub>
$0.92 < x < 1.00$	[ $\approx$ NbS]	Nb <sub>x</sub> S
$1.00 < x < 1.33$	[ $\approx$ YSe]	Y <sub>x</sub> Se
$1.03 < x < 1.14$	[ $\approx$ VTe <sub>2</sub> ]	V <sub>x</sub> Te <sub>2</sub>

\* لاحظ أن كل نطاقات التركيب تكون معتمدة على درجة الحرارة وتكون الأشكال هنا يفرض استخدامها كدليل.

حتى وقت حديث، عُولجت عيوب في كل من بلورات منضبطة النسبة الذرية وغير منضبطة النسبة الذرية تماماً من وجهة نظر أن العيوب النقطية تكون موزعة عشوائياً. من ناحية ثانية، لا تكون عيوب نقطية معزولة مشتتة عشوائياً في المركبات غير منضبطة النسبة الذرية، لكن غالباً ما تكون منتشرة من خلال جميع أجزاء التركيب في نموذج منتظم نوع ما، تحاول القطاعات التالية أن تشرح العلاقة بين انضباط النسبة الذرية والتركيب.

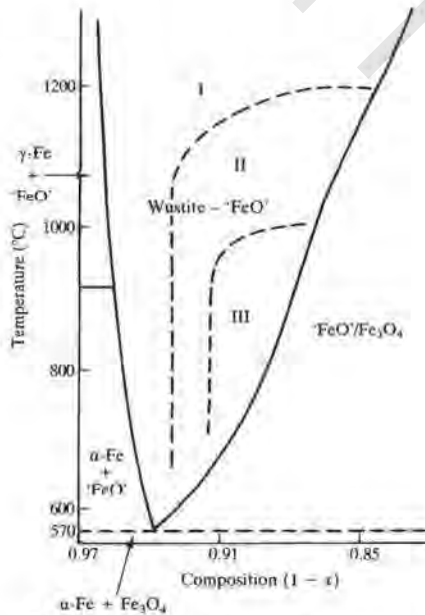
من الصعب أن نحدد تركيب المركبات المحتوية على عيوب، وحديثاً فقط تم جمع كثير من المعلومات. يكون حيود الشعاع السيني هو الوسيلة المعتادة لتحديد تركيب بلورة؛ من ناحية ثانية، تعطي هذه الطريقة تركيباً وسطياً لبلورة. للتراكيب النقية، الخالية نسبياً من العيوب، يكون هذا تمثيلاً جيداً، لكن المركبات غير منضبطة في نسب الذرات وذات عيوب فإنه يُبطل بدقة المعلومة التي نريد معرفتها. لتحديد هذا النوع من التركيب، فإننا نكون بحاجة إلى تقنية حساسة لتركيب موضعي local وهذه التقنية نادرة جداً. يتم استنباط التركيب من مصادر إثبات متنوعة: حيود الشعاع السيني وحيود من النيوترون، قياسات كثافة، الطيفية (إذا كانت متاحة) ومجهرية إلكترون عالي التحليل (HREM)، تكون القياسات المغنطيسية مفيدة في حال FeO. ربما تكون تقنية HREM قد فعلت الكثير لتوضيح وفهم التراكيب المعقدة بسبب قدرتها تحت ظروف خاصة أن تعطي معلومات على المستوى الذري بالتصوير الشبكي المباشر direct lattice imaging.

للمركبات غير منضبطة نسب الذرات استخدام محتمل للصناعة بسبب إمكانية تحسين خواصها الإلكترونية، الضوئية، المغناطيسية والميكانيكية بتغيير نسب المكونات الذرية. من المحتمل أن يكون المثال المعروف حالياً لعدم انضباط نسب الذرات هو شغرات الأكسجين في المواد فائقة التوصيل عند درجة حرارة عالية مثل  $YBCO(1-2-3)(YBa_2Cu_3O_{7-x})$ . وسيناقش تركيب هذه بالتفصيل في الفصل العاشر.

### (٥،٧،٢) عدم انضباط نسب الذرات في وستيت $Non\text{-}Stoichiometry\ in\ Wustite$

يُعرف أكسيد الحديدوز بوسيتيت  $Wustite (FeO)$  ويكون له تركيب بلورة  $NaCl$  (ملح الصخر). لقد أوضحت التحاليل الكيميائية أنه غير منضبط في نسب الذرات ويكون دائماً ناقصاً في الحديد. يوضح مخطط صور  $FeO$  (الشكل رقم ٥،٢٥) أن النطاق التركيبي من وستيت يتزايد مع الحرارة وأن النسبة المنضبطة  $FeO$  غير مدرجة في مدى أو نطاق الثبات. دون  $570\text{ }^\circ\text{C}$  ينحل الوستيت إلى حديد  $\alpha$ - و  $Fe_3O_4$ .

يكون نقص الحديد مصحوباً بعييب في التراكيب بإحدى طريقتين: إما شغرات حديد معطياً الصيغة  $Fe_{1-x}O$  وإما كبديل لهذا، بالإمكان أن يكون هناك زيادة من أكسجين في مواضع خلالية بالصيغة  $FeO_{1+x}$ . تتميز المقارنة بين الكثافة النظرية والعملية للبلورة بين هذا البديلين. إن الطريقة الأسهل لقياس كثافة بلورة هي طريقة الطفو. يتم خلط سوائل بكثافات مختلفة ذائبة في بعضها البعض حتى يتكون مخلوط كافٍ فقط لتعليق البلورة بحيث لا تطفو ولا تغوص. من ثم تكون كثافة مخلوط السوائل هي نفسها كثافة البلورة ويمكن قياسها بوزن حجم مقاس بدقة.



الشكل رقم (٥،٢٥). مخطط طور لنظام  $FeO$ . تشكل I، II و III معاً منطقة الوستيت  $wustite$ .



يمكن الحصول على كثافة بلورة نظرياً من حجم خلية وحدة التركيب وكتلة محتويات خلية وحدة التركيب. تعطي نتائج حيود الشعاع السيني كل هذه البيانات حيث تكون أبعاد خلية وحدة التركيب مقاسة بدقة ويكون نوع وعدد الصيغ التركيبية محدداً أيضاً. مثال على هذا التنوع من الحساب لـ FeO كالآتي:

وجد أن بلورة معينة من FeO لها ضلع خلية وحدة التركيب 430.1 pm، الكثافة المقاسة هي  $5.728 \text{ kg m}^{-3}$ ، وتكون نسبة الحديد إلى الأكسجين 0.945. تكون حجم خلية وحدة التركيب (مكعبي) هي  $7.956 \times (430.1 \text{ pm})^3 = 10^{29} \times 7.956 \text{ (pm)}^3$ .

هناك أربع صيغ تركيبية من FeO في خلية وحدة تركيب تامة بتركيب ملح الصخر. يمكن حساب الوحدات الأربع هذه من كتلتها الذرية النسبية: Fe، 55.85 و O، 16.00. يزن المول الواحد من FeO،  $(55.85 + 16.00) \text{ g}$ ،  $0.07185 \text{ kg}$ ؛ تزن أربعة مولات  $(4 \times 0.07185) \text{ kg}$ ؛ وتزن أربع وحدات صيغة  $4.773 \times 10^{23} \text{ kg}$   $(4 \times 0.07185) / N_A$ ، حيث عدد أفوجادرو  $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

يكون للعينة تحت الدراسة نسبة Fe:O = 0.945. افترض على سبيل المثال، أن لها شغرات حديد iron vacancy: ستكون محتويات خلية وحدة التركيب في هذه الحالة هي Fe 3.78  $(4 \times 0.945)$  و O 4.0. ستكون كتلة المحتويات  $\text{kg} (N_A \times 10^3) / [(3.78 \times 55.85) + (4 \times 16.00)]$ . بالقسمة على حجم خلية وحدة التركيب، نحصل على  $5.742 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  للكثافة. أن العينة بدلاً من ذلك يكون لها أكسجينات خلائية interstitial oxygens، سوف تعطي نسبة الأكسجينات إلى الحديد النسبة  $1.058 = 1/0.945$ . سوف تحتوى خلية وحدة التركيب في هذه الحالة على 4Fe و  $4.232 = (4 \times 1.058)$ . تُعطى كتلة خلية وحدة التركيب هذه بـ:  $\text{kg} (N_A \times 10^3) / [(4 \times 55.85) + (4.232 \times 16.00)]$  معطية كثافة  $6.076 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ . بمقارنة الحزمتين من الحسابات مع الكثافة العملية المقاسة بالقيمة  $5.728 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  يكون من الواضح أن هذه العينة تحتوى على شغرات حديد وأن الصيغة ينبغي أن تكون مثل  $\text{Fe}_{0.945}\text{O}$ . تم صياغة جدول كثافات لـ FeO في الجدول رقم (٥، ٦).

لقد وجد أن من الشيء المميز لمعظم المركبات غير منضبطة في نسب الذرات أن حجم خلية وحدة التركيب لها يتغير بسلاسة مع التكوين أو التركيب، لكن لا يتغير التماثل. تعرف هذه بقاعدة فيجار د Vegard. في الخلاصة، توجد المركبات غير منضبطة في نسب الذرات فوق مدى من التركيب، وخلال كل أجزاء هذا النطاق يتغير طول خلية وحدة التركيب بسلاسة مع عدم تغير في التماثل (التناظر). باستخدام قياسات الكثافة بالإمكان أن نحدد ما إذا كان عدم انضباط نسب الذرات مصحوباً بعيوب فجوة أو عيوب خلائية.

الجدول رقم (٦، ٥). كثافات معملية ونظرية ( $10^3 \text{ kg m}^{-3}$ ) لـ FeO.

كثافة نظرية		كثافة مشاهدة	بارامتر الشبكية $a_0$	نسبة O:Fe	نسبة O:Fe
فجوات Fe	خلالي O				
5.742	6.076	5.728	430.1	0.945	1.058
5.706	6.136	5.658	429.2	0.930	1.075
5.687	6.181	5.624	428.5	0.920	1.087
5.652	6.210	5.613	428.2	0.910	1.099

### عيوب الكترونية في FeO Electric Defects in FeO

كانت مناقشة العيوب في FeO حتى الآن تركيبيية فقط. سوف نحول اهتمامنا لوزن الشحنات بداخل البلورة. بصفة عامة، فإن التعويض عن نقص الحديد يمكن عمله إما بأكسدة بعض أيونات Fe(II) وإما باختزال بعض أيونات أكسيد. من المفضل من حيث الطاقة أن نؤكسد Fe(II) لكل فجوة  $\text{Fe}^{2+}$ ، لا بد لاثنين من كاتيونات  $\text{Fe}^{2+}$  أن يتأكسدا إلى  $\text{Fe}^{3+}$ . يشمل إنشاء عيب في معظم الحالات تغير في حالة أكسدة الكاتيون. في حالة زيادة الفلز في مركبات بسيطة، فمن المتوقع عادة أن نجد أن الكاتيون أو الكاتيونات المجاورة سيتم اختزالها. في قطاع لاحق، سوف ننظر إلى بعض حالات عامة من عدم انضباط نسب الذرات في الأكاسيد البسيطة، لكن قبل فعل هذا سنكمل قصة FeO بالنظر إلى تركيبه المفصل.

### تركيب FeO The structure of FeO

يكون لـ FeO تركيب NaCl مع أيونات  $\text{Fe}^{2+}$  في مواضع ثمانية يحافظ نقص الحديد على نفسه بشغرات كاتيون أو كاتيونية ويكون التعويض الإلكتروني لهذا هو أنه لكل شغرة أيون  $\text{Fe}^{2+}$  يكون هناك أيونان  $\text{Fe}^{3+}$  متجاوران وتم إثبات هذا بطيفية الموسبور Mössbauer Spectroscopy. لو أحتفظ بتركيب ملح الصخر فسوف تتوزع  $\text{Fe}^{3+}$  و  $\text{Fe}^{2+}$  وشغرات كاتيونية على المواضع الثمانية في ترتيب ccp من  $\text{O}^{2-}$ . من ناحية ثانية، يكون  $\text{Fe}^{3+}$  أيون  $d^5$  عالي الغزل وليس له ثبات مجال بلوري في أي من المواضع الثمانية أو الرباعية، وبالتالي لا يكون هناك اختيار أو أفضلية. أوضحت الدراسات التركيبية (شعاع سيني، نيوترون، ومغناطيسية) أن بعضاً من أيونات  $\text{Fe}^{3+}$  تكون في مواضع رباعية. لو تم إشغال موضع رباعي بأيون  $\text{Fe}^{3+}$ ، فإن مواضع  $\text{Fe}^{2+}$  الأربع المحيطة بشكل مباشر لا بد أن تكون فارغة حيث إنها تكون قريبة جداً لكي تكون مشغولة في وقت واحد، ويكون هذا النوع من العيب موجوداً لقيم منخفضة من  $x$ . عند قيم  $x$  أعلى، يحتوي التركيب على أنواع مختلفة من عيوب عنقودية defect clusters، تتوزع في جميع أنحاء

البلورة. إن العيب العنقودي هو منطقة من البلورة تكوّن فيها العيوب تركيباً منتظماً *ordered structure*. أحد الاحتمالات هو ما يعرف بعنقود كوخ- كوهين Koch - Cohen (الشكل رقم ٥, ٢٦). يكون لهذا خلية وحدة تركيب من نوع NaCl قياسية عند المركز، لكن مع أربعة أيونات  $Fe^{3+}$  خلالية، متناسقة رباعياً في الفجوات الرباعية، لا بد لمواقع  $Fe^{2+}$  الثمانية المحيطة مباشرة أن تكون فارغة. حول خلية وحدة التركيب المركزية هذه تكون مواضع الحديد الثمانية الأخرى في العنقود مشغولة، لكنها قد تحتوى إما على أيونات  $Fe^{2+}$  وإما على أيونات  $Fe^{3+}$ . لهذا فنحن ببساطة نصنفها على أنها  $Fe_{oct}$ . لقد تم قطع المستويات الأمامية والخلفية بعيداً من المخطط في الشكل رقم (٥, ٢٦) لكي يبدو القطاع المركزي أكثر وضوحاً.

من الأهمية أن ندرس تركيب عنقود مثل الموضح بالتفصيل في الشكل رقم (٥, ٢٦). يشار إلى العناقيد مثل تلك غالباً بالنسبة بين شغرات الكاتيون إلى  $Fe^{3+}$  الخلالية في مواضع رباعية. في هذه الحالة 4:13. يسمح العنقود الكامل للأوجه الخلفية والأمامية غير الموضحة هنا، أن تحتوى على 8 خلايا وحدة التركيب في نوع - NaCl وبالتالي 32 أيون أكسيدي. إن الترتيب المنضبط النسبة الذرية بدون عيوب سيحتوى أيضاً على 32 كاتيون  $Fe^{2+}$  على المواضع الثمانية. بأخذ الشغرات الثمانية الثلاثة عشر في الاعتبار، فلا بد أن يكون هناك  $19Fe_{oct}$  وتكون الخلاليات الأربعة من أيونات  $Fe_{oct}^{3+}$  عشرون- ثلاثة كاتيونات حديد. في العموم أو الكل تكون الصيغة التركيبية العامة للعنقود هي  $Fe_{23}O_{32}$ ، غالباً  $Fe_3O_4$ . إنها تحمل تماثلاً قوياً لترتيب  $Fe_3O_4$  الأكسيد الأعلى التالي للحديد.

بتحديدنا للمكونات الذرية للعنقود، نحول اهتمامنا الآن إلى الشحنات يكون هناك 32 أكسيداً أيونياً، بالتالي لكي نوازهم، فلا بد للكاتيونات Fe الكلية أن يكون لها 64 شحنة موجبة، يتم حساب 12 لـ  $4Fe^{3+}$  في مواضع رباعية، تاركة 52 لكي تجدها من الـ  $19Fe_{oct}$  المتبقية. من الصعب عمل هذا الحساب بالتخمين، افترض أن  $xFe^{2+}$  أيون و  $yFe^{3+}$  أيون يكونان موجودين في مواضع ثمانية، نعرف أن:

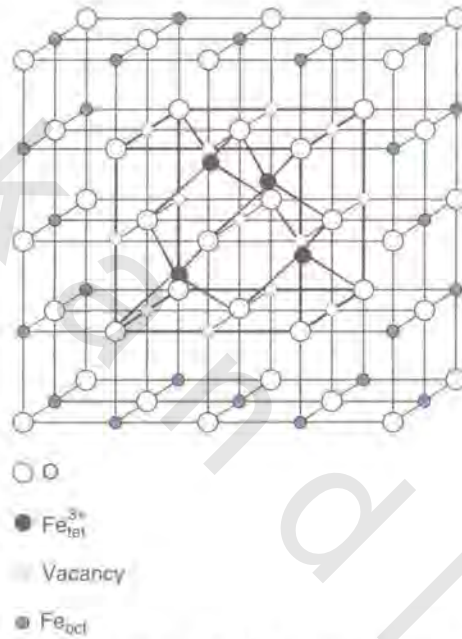
$$x + y = 19$$

نعلم أيضاً أن شحنتها الكلية لا بد أن تكون 52، بالتالي:

$$2x + 3y = 52$$

معطية معادلتين آتيتين. يعطي الحل  $x = 5$  و  $y = 14$ . تكون المواضع الثمانية المحيطة بخلية وحدة التركيب (التحتية) المركزية هكذا مشغولة بـ  $5Fe^{2+}$  من الأيونات وبـ  $14Fe^{3+}$  من الأيونات. بحقن مثل تلك العناقيد خلال جميع أنحاء تركيب FeO، يتم بناء التركيب غير منضبط النسبة الذرية. سوف تعتمد الصيغة التركيبية الدقيقة للمركب (قيمة x

في  $(Fe_{1-x}O)$  على متوسط الفصل للعناقيد المحقونة عشوائياً. تشير تجارب التشتت بالنيوترون أنه كلما تزايد تركيز العيوب تنتظم العناقيد في نموذج متكرر منتظم مع خلية وحدة التركيب الخاصة به بتماثل أقل؛ يشار إلى التركيب الجديد على أنه تركيب فوق العادة أو شبكية فوق العادة **super structure or super lattice** للنموذج. في الحد الغني بالأكسجين عندما يكون كل التركيب مكوناً من هذه العناقيد، سيكون هناك تركيب منتظم جديد بالصيغة  $Fe_{23}O_{32}$  تعتمد على تركيب العنقود الناقص العائل.



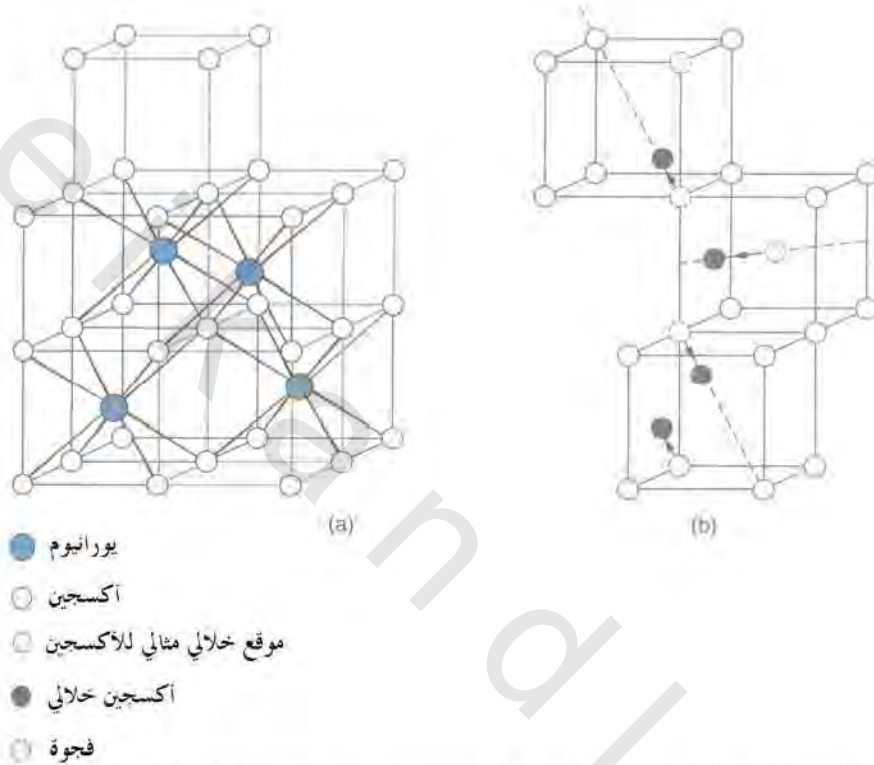
الشكل رقم (٥،٢٦). عنقود كوخ-كوهين Koch-Cohen موضحاً مع قطع المستويات الخلفية والأمامية بعبارة للتوضيح. يكون القطاع المركزي بأربعة أيونات  $Fe^{2+}$  متناسقة رباعياً، ظاهراً بخط ثقيل.

### (٥،٧،٣) ثاني أكسيد اليورانيوم Uranium Dioxide

فوق  $1127^{\circ}C$  يتواجد طور منفرد من  $UO_2$  غني بالأكسجين وغير منضبط النسبة الذرية بالصيغة  $UO_{2+x}$ ، تتراوح من  $UO_2$  إلى  $UO_{2.25}$ . على عكس  $FeO$  حيث يتم إحراز أكسيد ناقص الفلز خلال شغرات كاتيونية، ينشأ نقص الفلز في هذا المثال من أنيونات خلالية.

يكون  $UO_{2.25}$  مقابلاً إلى  $U_4O_9$  الذي هو أكسيد يورانيوم موصّف جيداً ومعروف عند درجة حرارة منخفضة. يكون لـ  $UO_2$  تركيب فلوريت. تكون خلية وحدة التركيب موصوفة في الشكل رقم (٥،٢٧) (a)

وتحتوى على أربع وحدات صيغة تركيبية من  $UO_2$ . (تكون هناك أربع ذرات يورانيوم محتواه بداخل حدود الخلية وثمانية أكاسيد أيونية تأتي من  $1 = (8 \times \frac{1}{2})$  عند الأركان؛  $3 = (6 \times \frac{1}{2})$  عند مراكز الوجه؛  $3 = (12 \times \frac{1}{4})$  عند أضلاع الخلية و 1 عند مركز جسم الخلية).



الشكل رقم (٥، ٢٧). (a) تركيب الفلوريت من  $UO_2$  مع خلية وحدة تركيب معلمة بالخط الثقيل (b) هفقود هيب خلالي في  $UO_{2.7}$ . تكون مواضع اليورانيوم (غير ظاهرة) في مركز كل مكعب بالتناوب.

كلما تم أخذ أكسجين أكثر إلى  $UO_2$ ، تذهب أيونات الأكسيد إلى المواضع الخلالية. يكون الموضع الأكثر وضوحاً المتاح هو في منتصف واحد من الثمانية (الفجوات الثمانية الفارغة) حيث لا يكون هناك ذرة فلز. لا يكون هذا الموضع من ناحية ثانية، مثالي لأيون أكسيد زائد، ليس فقط بسبب أنه مزدحم، لكن أيضاً بسبب أنه يكون محاطاً بثمانية أيونات بنفس الشحنة. يوضح الحيود من النيوترون أن الأيون الأكسيدي الخلالي لا يوضع تماماً في مركز المثلث أو الثمانية لكن يكون مزاحاً جانبياً؛ يكون لهذا تأثير تحرك اثنين من الأكاسيد الأيونية من موضعها الشبكيين بمقدار صغير جداً، تاركين موضعين شبكيين فارغين. يكون هذا موضحاً في الشكل رقم

(٥, ٢٧) حيث يتم التقاط ثلاث ثنائيات فارغة وتكون مواضع أكسيد خلايا إضافي وأكسجين مع فجوتيهما موصوفة. يمكن اعتبار هذا شغرتين: واحدة خلايا من نوع واحد O' واثنين من نوع آخر O''، ويسمى عنقود ويليز Willis cluster 2:1:2. يكون تحرك الأيونات من مواضع مثالية موصوفاً بأسهم صغيرة: يكون تحرك الأكسيد الخلايا O' من مركز ثمانية على طول اتجاه قطر أحد أوجه المكعب (اتجاه 110) حيث تكون حركة أيونات الأكسيد O'' على مواضع الشبكية على طول أقطار الثمانية (الاتجاه 111). يكون التكوين الذري لخلية وحدة التركيب الفلورايت (الشكل رقم ٥, ٢٧) (a) عندما تتعدل بهذا العيب العنقودي هو  $U_4O_9$ ؛ يكون اكتساب الأكسجين الخالص هو بالضبط الموضع الخلايا الجديد المنفرد في الثمانية المركزية من الشكل رقم (٥, ٢٧) (b). يحتوي عيب عنقودي أكثر شيوعاً على شغرتين، اثنتين من أكاسيد خلايا O'، واثنين من أكاسيد خلايا O''، مؤدياً إلى عنقود ويليز 2:2:2 (غير موضح هنا). يكون الحد الغني بالأكسجين لـ  $UO_2$  تركيب غير منضبط في نسب الذرات ( $UO_{2.25}$ )، تترتب هذه في جميع أنحاء التركيب ويكون للتركيب خلية وحدة تركيب كبيرة جداً معتمدة على خلايا وحدة تركيب فلورايت  $4 \times 4 \times 4$  (بحجم 64 مرة مثل خلية وحدة تركيب الفلورايت). يمكن التفكير في  $UO_{2+y}$  على أنه يحتوي على نطاقات صغيرة أو دقيقة microdomains من تركيب  $U_4O_9$  بداخل تركيب  $UO_2$  سيكون التعويض الإلكتروني لأيونات الأكسيد الخلايا الزائدة غالباً بواسطة أكسدة ذرات U(IV) المجاورة إما إلى U(V) وإما إلى U(VI).

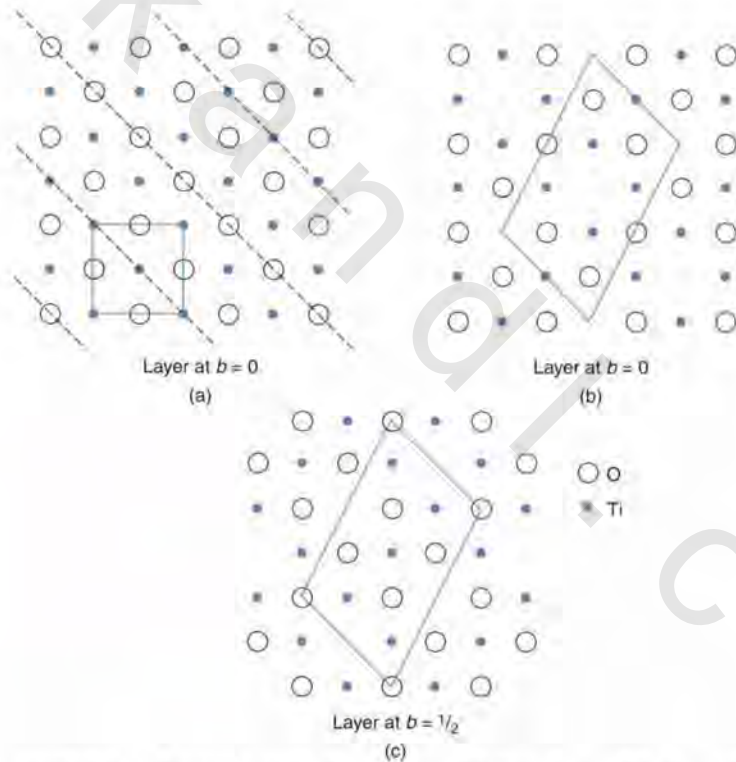
#### (٥, ٧, ٤) تركيب أول أكسيد التيتانيوم The Titanium Monoxide Structure

يكون التيتانيوم والأكسجين أطواراً غير منضبطة في نسب الذرات التي تتواجد على نطاق واسع من التركيب مترتبة حول النسبة الذرية 1:1 من  $TiO_{0.65}$  إلى  $TiO_{1.25}$ . سوف نلقي نظرة عما يحدث في المدى العلوي من  $TiO_{1.00}$  إلى  $TiO_{1.25}$ .

عند التركيب المنضبط النسبة الذرية من  $TiO_{1.00}$  يمكن التفكير في تركيب  $TiO$  البلوري على أنه تركيب نمط - NaCl مع فجوات في كل من شبكتي الفلز والأكسجين الفرعيتين: يكون سدس التيتانيوم وسدس الأكسجين مفقودين. فوق  $900^\circ C$  تكون هذه الشغرات موزعة عشوائياً، لكن دون درجة الحرارة تلك، فإنها تترتب كما هو مبين في الشكل رقم (٥, ٢٨).

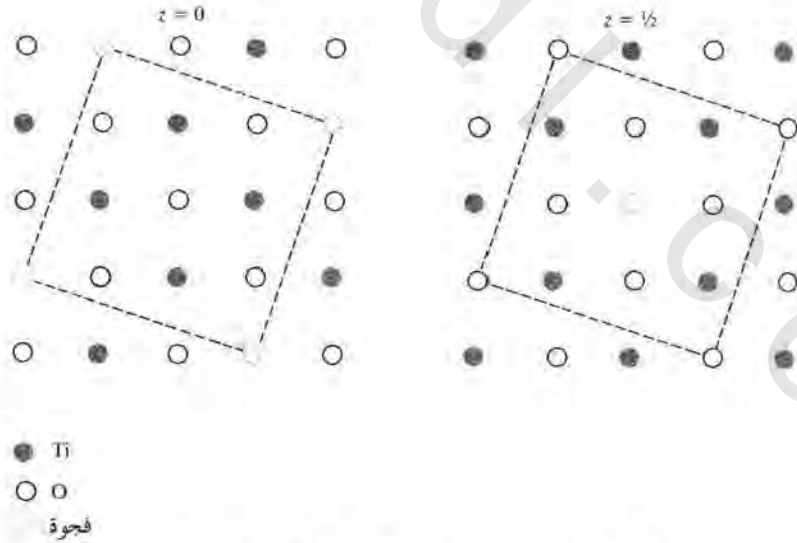
نشاهد في الشكل رقم (٥, ٢٨) (a) طبقة خلال تركيب نمط - NaCl. اختير كل ثالث مستوى قطري رأسي بخط منقط. في تركيب  $TiO_{1.00}$  تكون كل ذرة على طول هذه الخطوط المنقطه مفقودة بالتناوب. يكون هذا موضحاً في الشكل رقم (٥, ٢٨) (b). لو أننا اعتبرنا أنه في هذين المخططين الأولين ننظر للتركيب على طول محور  $y$  وأن

هذه الطبقة هي القمة من خلايا وحدة التركيب،  $b = 0$  أو  $b = 1$ ، من ثم فإن الطبقة دون هذه والموازية لها سوف تكون المستوى الأفقي المركزي من خلية وحدة التركيب عند  $b = \frac{1}{2}$ . يكون هذا مبيّناً في الشكل رقم (٥, ٢٨) و (c) ونلاحظ مرة أخرى أن كل ذرة بالتناوب على طول كل ثالث مستوى قطري تكون مفقودة. يكون هذا صحيحاً في جميع أنحاء التركيب. في الشكل، تكون خلية وحدة التركيب لتركيب NaCl التام مرقمة على (a)، بينما تكون حدود خلية وحدة التركيب الجديدة مع أخذ العيوب المنتظمة في الاعتبار مرقمة على (b) و (c). تكون خلية وحدة التركيب الجديدة للشبكية الفوقية أحادي الميل (انظر الفصل الأول) بسبب أن الزاوية (B) في المستوى  $xz$  تساوي  $90^\circ$ . يكون هذا التركيب غير عادي في أنه يبدو منضبطاً في نسب الذرات، لكن في الحقيقة فإنه يحتوي على عيب شغرات على كل من شبكتي الأنيون والكاتيون التحتية.



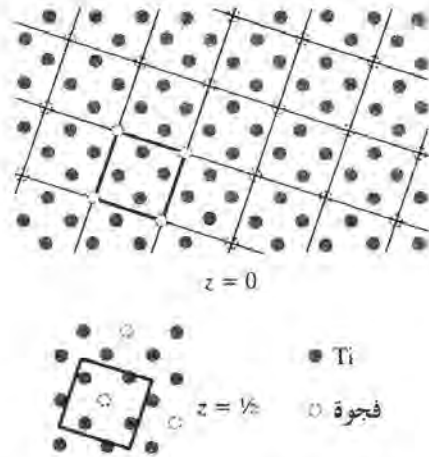
الشكل رقم (٥, ٢٨). طبقات موازية للمستويات الأفقية من الشكل رقم (١, ٣١) (a) تركيب TiO افتراضي من نمط NaCl في الشكل رقم (١, ٣١)؛ يكون خط التقاطع لكل قطر رأسي غائب معلماً بخط متقطع (b): نفس المستوى في التركيب المشاهد من TiO؛ يتم إزالة كل ذرة بالتناوب على طول الخطوط القطرية في (a). (c) المستوى تحت الطبقة مباشرة في (b)؛ مرة أخرى يتم إزالة كل ذرة بالتناوب على طول القطعيات المصنوعة بواسطة المستويات مع خطوط التقاطع التي تظهر في (a). في (b) و (c) يتم الإشارة إلى القطاع العرضي لخلية التركيب أحادية الميل.

كما ناقشنا في الفصل الرابع، من غير المعتاد لأكسيد عنصر انتقالي أحادي  $TiO_{1.00}$  أن يبدي موصلية فلزية. إن وجود مواضع شغرة بداخل تركيب  $TiO$  من المعتقد أنه يسمح بتقلص كاف للشبكية بحيث تتلاحم مدارات  $3d$  على التيتانيوم، ومن ثم تعريض نطاق التوصيل والسماح بتوصيل أيوني. عندما يكون لأكسيد التيتانيوم الصيغة المحددة  $TiO_{1.25}$ ، فإن له عيباً تركيبياً مختلفاً، مازال معتمداً على تركيب  $NaCl$ ، لكن مع كل الأكسجينات المتواجدة، وواحدة لكل خمس تيتانات تكون مفقودة بالتناوب (الشكل رقم (٥،٢٩). يكون نموذج شغرات التيتانيوم موضحة في الشكل رقم (٥،٣٠)، التي هي طبقة من النوع في الشكل رقم (٥،٢٨) لكن مع الأكسجينات محذوفة؛ التيتانيوم فقط هو المرقم. لو رسمت خطوط خلال التيتانات، فإن ذرة تيتانيوم خامسة تكون مفقودة (بالتناوب). يُنتج ترتيب العيوب مرة ثانية شبكية فوقية، حيث يكون لعينات من أكسيد التيتانيوم الصيغ الواقعة بين الحدين المناقشين هنا  $TiO_{1.00}$  و  $TiO_{1.25}$ ، فإن التركيب يبدو أنه يتكون من أجزاء من تركيب  $TiO_{1.00}$  و  $TiO_{1.25}$ . لاحظ أنه بالرغم من أن معظم المراجع تشير إلى التركيب على أنه  $TiO_{1.25}$ ، كما هو لدينا من تعريفات قد استخدمناها من قبل عند مناقشة  $FeO$ ، فإنه من الأكثر صحة أن نكتب التركيب على أنه  $Ti_{0.8}O(Ti_{1-x}O)$  بسبب أن هذا يشير إلى أن التركيب يحتوي على شغرات تيتانيوم بدلاً من أكسجينات خلالية.



الشكل رقم (٥،٢٩). تركيب  $TiO_{1.25}$  مظهراً مواضع كل من O و Ti.





الشكل رقم (٥,٣١). طبقات Ti متتالية في تركيب  $\text{TiO}_{1.25}$ .

### (٥,٨) عيوب مستوى

#### Planar Defects

تذكر مقدمة هذا الفصل أن البلورات تحتوي غالباً على عيوب ممتدة **extended defects** بالإضافة إلى عيوب نقطية. إن العيب الخطي الأبسط هو انخلاع **dislocation** حيث يكون هناك خطأ في ترتيب الذرات في خط خلال شبكية البلورة. هناك أنواع عديدة من عيوب مستوى، معظمها ليس بالإمكان مناقشته هنا إما بسبب المساحة وإما بسبب التعقيد مثل حدود حبيبية **grain boundaries** التي تكون أكثر علاقة بعلماء علم المورد والتوأمة الكيميائية **chemical twinning** التي يمكن أن تحتوي على خلايا وحدة تركيب متماثلة مرآوياً حول مستوى التوأمة خلال البلورة. من ناحية ثانية، سوف ننظر باختصار إلى شكلين من عيوب المستوى التي لها علاقة بنوع الدراسة التركيبية في هذا الكتاب:

- مستويات قص كرىستالوجرافية **crystallographic shear planes** حيث تتجمع شغرات أكسجين معاً بشكل فعال في مستوى يجري خلال البلورة.
- تراكيب نمو بيني **Intergrowth structures** حيث يتبادل تركيبان مختلفان لكن ذوي علاقة خلال أجزاء البلورة.

#### (٥,٨,١) مستويات قص كرىستالوجرافية **Crystallographic Shear Planes**

توجد مركبات غير منضبطة نسب الذرات للأكاسيد العالية من التنجستين، موليبدنيوم وتيتانيوم -  $\text{WO}_{3-x}$ ،  $\text{MoO}_{3-x}$  و  $\text{TiO}_{2-x}$  على التوالي. إن تفاعل هذه الأنظمة لتواجد عيوب نقطية يكون مختلفاً تماماً عما قد ناقشناه سابقاً. في الحقيقة، تم حذف العيوب النقطية بعملية تسمى القص الكرىستالوجرافي (Cs).

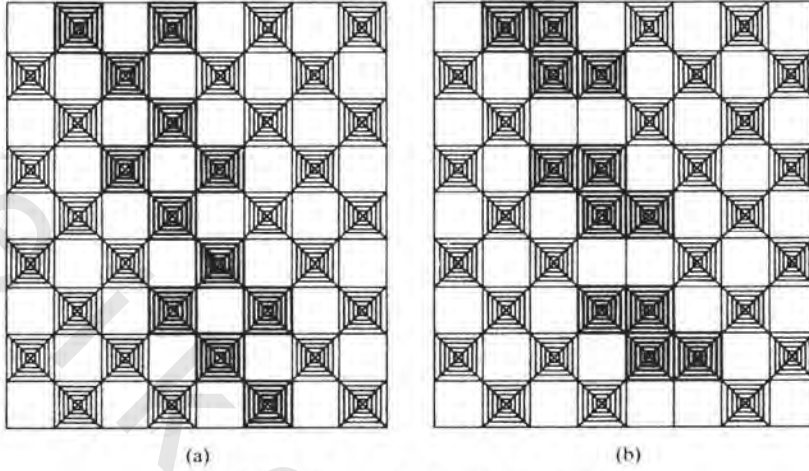
توجد في هذه الأنظمة سلاسل من مركبات ذات علاقة قوية مع صيغ وتراكيب متماثلة إلى حد كبير تتبع الصيغ الكيميائية لهذه المركبات الصيغة العامة، التي بالنسبة إلى المولبيديوم والتنجستين يمكن أن تكون الصيغ  $Mo_nO_{3n-1}$ ،  $Mo_nO_{3n-2}$ ،  $W_nO_{3n-1}$ ،  $W_nO_{3n-2}$ ، وللتيتانيوم تكون  $TiO_{2n-1}$ ؛ يمكن لـ  $n$  أن تأخذ قيماً من 4 فأعلى. تعرف سلاسل الأكاسيد الناتجة على أنها سلاسل متشاكلية *homologous series* (مثل الألكانات *alkanes* في الكيمياء العضوية). تكون السبع عناصر الأولى من سلسلة أكسيد المولبدنيوم الثلاثي هي:  $Mo_4O_{11}$ ،  $Mo_5O_{14}$ ،  $Mo_6O_{17}$ ،  $Mo_7O_{20}$ ،  $Mo_8O_{23}$ ،  $Mo_9O_{26}$ ،  $Mo_{10}O_{29}$  و  $Mo_{11}O_{32}$ .

نجد في هذه المركبات مناطق من ثنائيات أوجه متصلة بالركن مفصولة عن بعضها البعض بمناطق رقيقة من تركيب مختلف يعرف بمستويات قص كريستالوجرافي (Cs). تتحدد العناصر المختلفة من سلسلة متشاكلية بمسافة فصل ثانية بين مستويات Cs. من الصعب فهم تركيب مستو قص وتوصف هذه التراكيب عادة باتصال من ثنائيات أوجه كما هو موصوف في الفصل الأول.

يكون لـ  $WO_3$  عديد من متعددات الأشكال (البلورية)، لكن فوق  $900^\circ C$  يكون تركيب  $WO_3$  هو  $ReO_3$ ، الموضح في الشكل رقم (٥،٣١) (أهمل مؤقتاً المربعات التخينة). (تكون تراكيب متعددات الأشكال البلورية الأخرى هي تشوهات من تركيب  $ReO_3$ ). يتكون  $ReO_3$  من تركيب ثنائيات أوجه  $[ReO_6]$  ومتصلة معاً بواسطة أركانها: كل ركن من ثمانى الأوجه يكون متساوياً مع آخر. يبين الشكل رقم (٥،٣١) جزءاً من طبقة من ثنائيات الأوجه متصلة في التركيب. لاحظ أنه خلال الطبقة يكون كل ثنائي أوجه متصلاً بأربع أخرى. إنه أيضاً يكون متصلاً عن طريق ركنيه العلوي والسفلي مع ثنائيات في الطبقات الأعلى والأدنى. جزء من تركيب  $ReO_3$  مرسوم في الشكل رقم (٥،٣٢)، ويمكن مشاهدة أن كل ذرة أكسجين تكون متقاسمة بين ذرتين فلز - حيث تحيط ستة أكسجينات كل Re، تكون الصيغة العامة هي  $ReO_3$ .

يتم إحراز عدم انضباط نسب الذرات في  $WO_{3-x}$  ببعض من ثنائيات الأوجه في هذا التركيب تتغير من مشاركة بالركن إلى مشاركة بالضلع (الحافة). انظر للخلف الآن إلى الثنائيات الموسومة بخطوط تخينة في الشكل رقم (٥،٣١) (a). يقابل التشارك بالضلع قص التركيب بحيث تتزاح السلاسل من الثنائيات التخينة إلى المواضع في الشكل رقم (٥،٣١) (b). يحدث هذا القص عند فواصل منتظمة في التركيب وتكون منتشرة بينياً مع ألواح من تركيب " $ReO_3$ " (ثنائيات  $[WO_6]$  متصلة بالركن). إنها تخلق مجموعات من أربع ثنائيات التي تتشارك

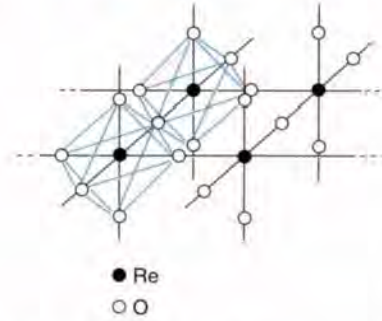
بالإضلاع. يسمى اتجاه الكثافة العظمى من المجاميع المتشاركة بالحافة بمستوى القص الكريستالوجرافي ويشار إليه بالسهم في (b).



الشكل رقم (٥,٣١). تكوين تركيب فض.



(a)

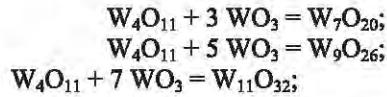
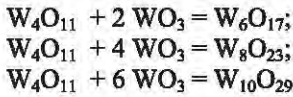


(b)

الشكل رقم (٥,٣٢). (a) و (b) جزء من تركيب  $\text{ReO}_3$ ، مظهراً اتصال الثنائيات خلال الأركان.

لكي نرى كيف يغير القصّ الكريستالوجرافي النسبة الذرية في  $WO_3$ ، نكون بحاجة إلى أن نجد عدم انضباط نسب الذرات لواحد من المجموعات من الثمانيات الأربع التي تكون متصلة معاً بمشاركة الأضلاع؛ يمثل الشكل رقم (٥,٣٣) (a) جزءاً من التركيب واصفاً واحداً من هذه المجموعات. تتكون الأربع ثمانيات من 4 W و 18 O من الذرات (الشكل رقم ٥,٣٣) (b)؛ تتصل 14 ذرة أكسجين خارجياً بالثمانيات الأخرى (هذه الروابط مشار إليها) من ثم تكون كل منها متشاركة بواسطة ذرتين W بينما تكون الأربع ذرات أكسجين المتبقية داخلية فقط في المشاركة بالضلع داخل المجموعة. تكون النسبة الذرية العامة معطاة بواسطة  $[4 W + (14 \times \frac{1}{2})O + 4 O]$ ، لتعطي  $W_4O_{11}$ .

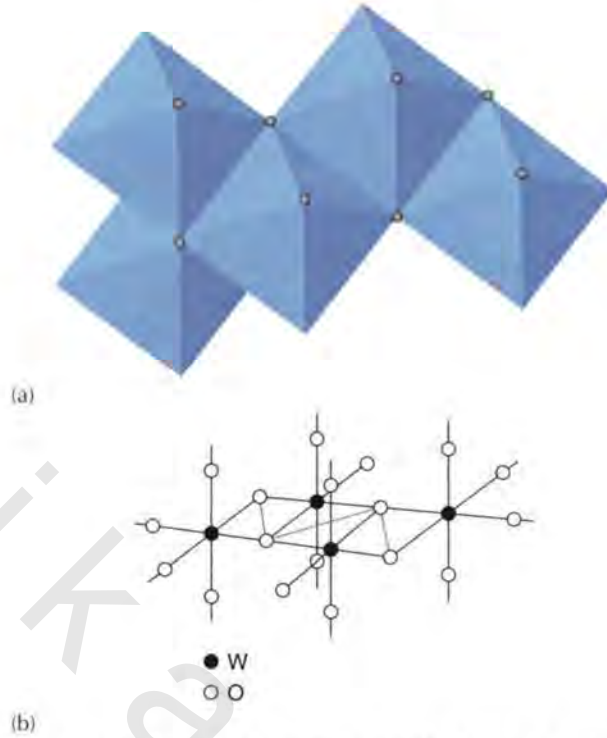
من الواضح، لو أن مجموعة أربع ثمانيات بالنسبة الذرية  $W_4O_{11}$  تكون منتشرة بينياً خلال جميع أجزاء تركيب  $WO_3$  التام، فإن كمية الأكسجين في التركيب تكون مختزلة و يمكن أن نكتب الصيغة مثل  $WO_{3-x}$ . إن تأثير إدخال مجموعات من أربعة ثمانيات بطريقة مرتبة يمكن تقنينها. لو أن التركيب يكون مقتصاً بمثل تلك الطريقة بحيث أن التركيب الداخلي يكون مكوناً من هذه المجموعات من الأربعة ستصبح الصيغة الإجمالية  $[W_4O_{11} + WO_3] = W_5O_{14}$ . من الواضح أنه يمكن أن تمدد هذه الطريقة لأي عدد من الثمانيات  $[WO_6]$  المنتشرة بشكل منتظم بين المجموعات:



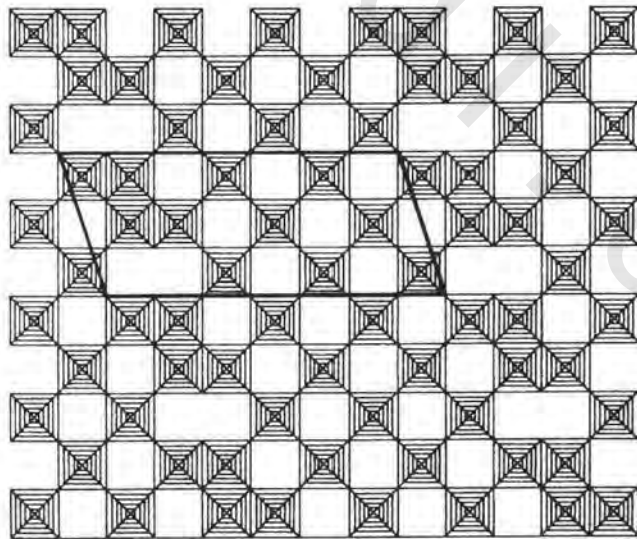
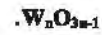
يمكن للصيغة الأساسية للمجموعة من أربعة  $W_4O_{11}$  أن تكتب مثل الصيغة  $W_nO_{3n-1}$  بينما  $n = 4$ . تطبق هذه الصيغة أيضاً لكل الصيغ الأربعة المدونة. لهذا فقد أنتجنا الصيغة العامة للسلاسل المتشاكلية (المتماثلة التركيب) ببساطة بإدخال نسب محدودة من المجاميع المتشاركة بالضلع بين الثمانيات  $[WO_6]$ .

تتواجد مستويات القصّ لكي تتكرر خلال جميع أنحاء تركيب معين بطريقة منتظمة مرتبة، بحيث أن أي عينة معينة من  $WO_{3-x}$  سيكون لها صيغة محددة مقابلة لواحدة من تلك المدونة سابقاً. تتحدد العناصر المختلفة من السلاسل المتشاركة بالمسافة الثابتة بين مستويات CS. يوضح الشكل رقم (٥,٣٤) مثلاً على واحد من التراكيب. ترقم خلية وحدة التركيب بحيث تكون نسبة الثمانيات  $[WO_6]$  إلى المجاميع من الأربعة واضحة. بداخل خلية وحدة التركيب الموسومة يكون هناك مجموعة واحدة من الأربع وسبع ثمانيات لتعطي الصيغة العامة  $W_4O_{11} + 7 WO_3 = W_{11}O_{32}$ .

يكون لعناصر السلسلة  $Mo_nO_{3n-1}$  نفس التركيب مثل مثيلاتها  $W_nO_{3n-1}$ ، رغم أن  $MoO_3$  المختزل لا يكون له تركيب  $ReO_3$ ، لكن يكون له تركيب طبقياً.



الشكل رقم (٥,٣٣). (a) و (b) مجموعة من أربع ثنائيات  $[WO_6]$  متقاسمة بالأركان متكونة بواسطة إنشاء مستويات قص في



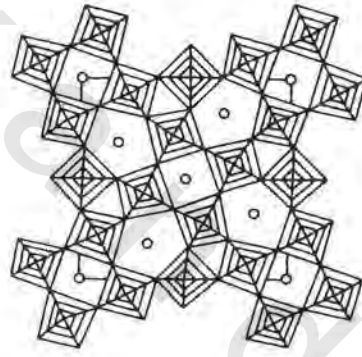
الشكل رقم (٥,٣٤). عضو من السلسلة المتناهية مع إسقاط ظاهر لخلية وحدة التركيب.

لو أن القص للتراكيب يكون بطريقة بحيث تتشارك مجموعات من ست ثنائيات الأضلاع بشكل منتظم خلال جميع أنحاء التركيب، ستتكون مجموعات متشاكلة بالصيغة العامة  $MnO_{3n-2}$  تُعطي السلسلة المتشاكلة من  $TiO_2$  الناقص في الأكسجين بالصيغة  $Ti_nO_{2n-1}$ . في هذه الحالة، تكون الثنائيات على طول المستويات CS متصلة ببعضها البعض بمشاركة الأوجه faces، بينما تتشارك الثنائيات في الأجزاء غير المختزلة من تركيب  $TiO_6$  بالأضلاع كما في الروتيل.

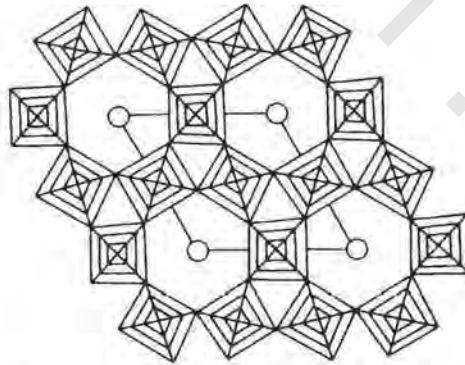
#### (٥،٨،٢) إنهاءات مستوية Planar Intergrowth

تُظهر أنظمة عديدة أمثلة للنمو البيئي حيث تحتوي المادة الصلبة على مناطق بأكثر من تركيب مع تداخل صلب-صلب واضح بين المناطق. يكون النمو الفوقي (بلوري) (انظر الفصل الثالث) مثال على تلك الظاهرة باهتمام تكنولوجي كبير لإنتاج دوائر ونبضات ذكية. يمكن للزيوليت ZSM-5 و ZSM-11 أن يكونا إنهاءات مستوية (انظر الفصل السابع) كما هو مشاهد في فريتات الباريوم (انظر الفصل التاسع). سوف ننظر فقط إلى مثال واحد هنا وهو إنهاءات بينية في برونزات التنجستين tungsten bronzes. يطلق مصطلح البرونزات على الأكاسيد الفلزية التي يكون لها لون أغمق، ولعان فلزي والتي تكون إما موصلات فلزية أو أشباه موصلات. تملك برونزات التنجستين صوديوم  $Na_xWO_3$  ألواناً تتراوح من الأصفر إلى الأحمر الأرجواني الغامق اعتماداً على قيمة x. لقد شاهدنا سابقاً أن  $WO_3$  له تركيب أكسيد الرينيوم ( $ReO_3$ ) بثنائيات  $[WO_6]$  متصلة خلال الأركان. إن هذا موضح في الشكل رقم (٥،٣١) (a) والشكل رقم (٥،٣٢). يحتوي التركيب على شبكية ثلاثية الأبعاد من قنوات في جميع أنحاء التركيب وقد وجد أن فلزات الأقلء بالإمكان إدماجها داخل التركيب في هذه القنوات. يعتمد التركيب البلوري الناتج على نسب فلز القلوي في المركب الخاص. تعتمد التراكيب على ثلاثة أنواع رئيسية؛ هناك أطوار مكعبية cubic حيث يشعل فلز القلوي مركز خلية وحدة التركيب (مماثلاً إلى البيروفسكيت؛ انظر الفصل الأول والعاشر) وطوري الرباعي والسداسي tetragonal and hexagonal. يوضح الشكل رقم (٥،٣٥) التركيبين الأساسيين لأثنين من هذه. تُعزى خواص التوصيلية الإلكترونية للبرونزات إلى حقيقة أنه لا بد من عمل تعويض الشحنة لوجود أيونات  $M^+$  في التركيب. يتم إحراز هذا بالتغير في حالة الأكسدة لبعض من ذرات التنجستين من VI إلى V (ستناقش تلك الطرق بمزيد من التفصيل في القطاع الختامي (المقطع ٥،١٠) من هذا الفصل).

يتكون تركيب البرونز السداسي عندما يتفاعل البوتاسيوم مع  $WO_3$  (نحتاج K إلى موضع أكبر) ويقع التركيب في المدى  $K_{0.19}WO_3$  إلى  $K_{0.33}WO_3$ . لو أن نسبة البوتاسيوم في المركب تكون أقل من هذا، وجد أن التركيب يتكون من نمو بيني من  $WO_3$  مع التركيب السداسي في شكل منتظم. يمكن للطبقات من تركيب سداسي أن تكون باتساع واحداً أو اثنين من الأنفاق كما هو موصوف في الشكل رقم (٥،٣٦). تراكيب مماثلة تمت ملاحظتها لبرونزات التنجستين المحتوية على فلزات غير البوتاسيوم مثل Rb، Cs، Ba، Sn و Pb. توضح صورة مجهرية من البرونز تنجستين باريوم بوضوح تركيبية التفقي الوحيد المفصل (الشكل رقم ٥،٣٧). في عينات أخرى، يتزايد فصل الأنفاق كلما نقص تركيز الباريوم.

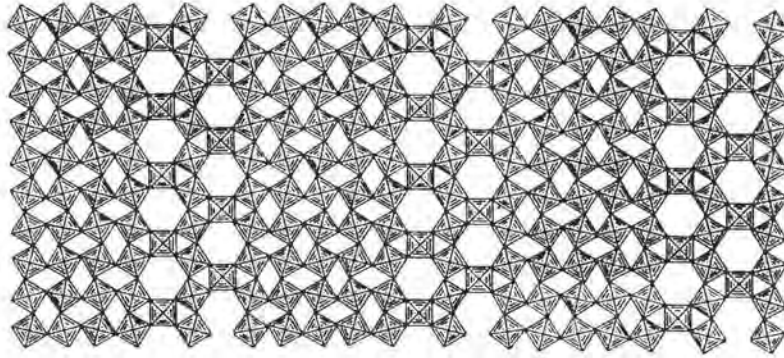


(a)

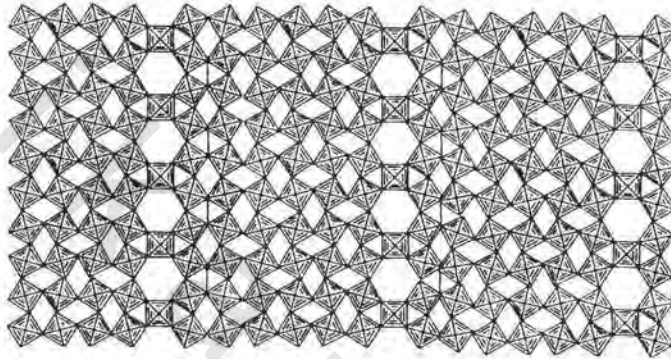


(b)

الشكل رقم (٥،٣٥). (a) تركيب برونز التنجستين الرباعي (b) تركيب برونز التنجستين. تمثل المظلمة ثنائيات  $WO_2$  التي تتصل لتكون أنفاق خماسي، رباعي وسداسي. تكون هذه قادرة على احتواء تعداد متغير من ذرات الفلز، مبيئة كدوائر.

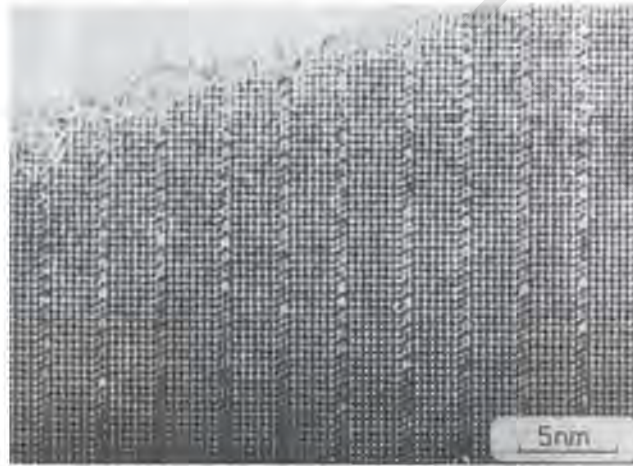


(a)



(b)

الشكل رقم (٥,٣٦). التراكيب المثالية لطورين برونز تنجستين بنمو بيني (a) محتوي على صفوف مضاعفة من أنفاق سداسي (b) محتوي على صفوف أحادية من الأنفاق. تظهر مصفوفة ثالث أكسيد التنجستين كمربعات مظلمة. تكون الأنفاق السداسية فارغة، رغم أنه في برونزات التنجستين ذات النمو البيني تحتوي الأنفاق على كميات متغيرة من ذرات فلز.



الشكل رقم (٥,٣٧). صورة بالمجهر الإلكتروني لطور النمو البيني لبرونز التنجستين  $Ba_2WO_6$  موضحاً الصفوف الأحادية من القنوات بوضوح. تمثل كل بقعة سوداء على الصورة ذرة تنجستين. وتظهر كثير من الأنفاق السداسية فارغة أو ممتلئة جزئياً بالباريوم.



## (٥,٩) عيوب ثلاثية الأبعاد

## Three- Dimensional Defects

## Block Structures تراكييب كتلي (٥,٩,١)

في  $Nb_2O_5$  ناقص أكسجين وفي أكاسيد مختلطة من Nb و Ti و Nb و W تقع مستويات قصّ في مجموعتين بزوايا قائمة لبعضها البعض. تتغير الآن المناطق المتداخلة لتركييب تام من ألواح لا متناهية إلى أصممة أو قوالب لا متناهية. تعرف هذه التراكييب على أنها قصّ مضاعف double shear أو تراكييب كتلي وتتميز بحجم المقطع العرضي من الكتل. يعبر عن حجم الكتلة على أنه عدد الثنائيات المتشاركة بالقمم. بالإضافة إلى امتلاك أطوار مبنية من كتل بنفس الحجم، فإن التعقيد يمكن أن يزيد بامتلاك كتلتين من حجمين أو ربما ثلاثة أحجام مختلفة مرتبة في شكل منتظم. تحدد حجم (أو أحجام) نسب الذرات الإجمالية للمادة الصلبة. يوضح الشكل رقم (٥,٣٨) مثلاً على بلورة بحجمي كتلة مختلفين.

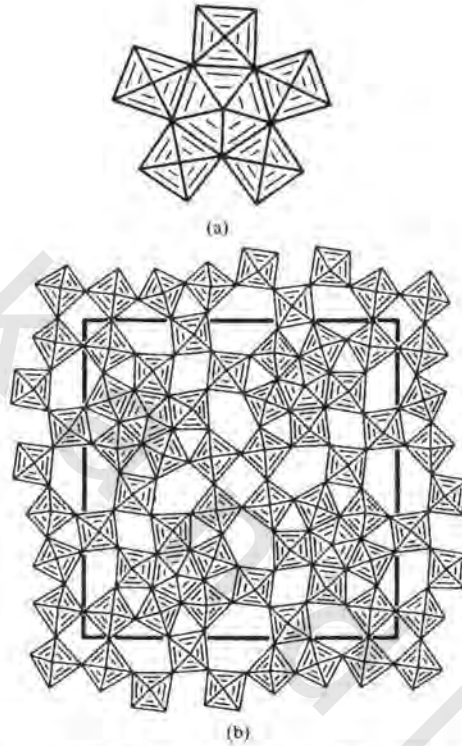


الشكل رقم (٥,٣٨). صورة بالمجهر الإلكتروني عالي التحليل لتركييب  $W_4Nb_{24}O_{77}$  واصفاً خيوطاً من كتل (4×4) و(3×4). يكون لمستويات Cs بين الكتل تباين أعمق: (صورة مجاملة من Dr. J.L. Hutchison).

## Pentagonal Columns أعمدة خماسي (٥,٩,٢)

تقع الأخطاء ثلاثية الأبعاد أيضاً فيما يسمى PC أو تراكييب عمود خماسي pentagonal column structures. تحتوي هذه التراكييب على الوحدة المتكررة الأساسية الموصوفة في الشكل رقم (٥,٣٩) (a)، التي تتكون من حلقة خماسية من خمس ثنائيات  $[MO_6]$ . عندما تُرص هذه على القمة لبعضها البعض يتكون عمود خماسي يحتوي على

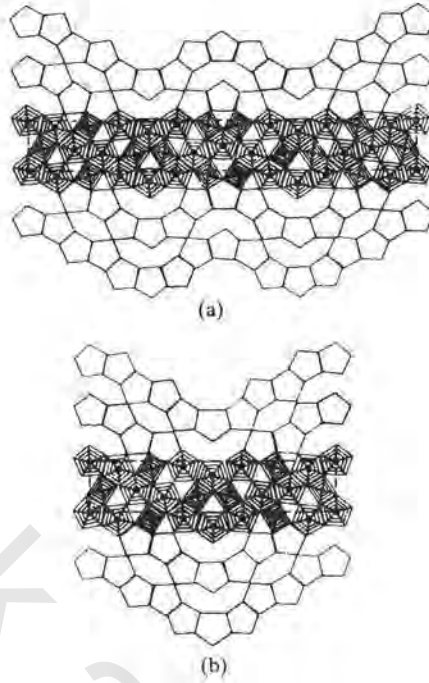
سلسلة من ذرات M و O بالتبادل. يمكن لهذه الأعمدة الخماسية أن تتلاءم داخل نمط  $ReO_3$  من التركيب بطريقة مرتبة و اعتماداً على المسافة، تتكون سلسلة متشاكلة. يعطى الشكل رقم (٥,٣٩) (b) مثالاً للمركب  $Mo_5O_{14}$ . يوجد هذا النوع من التركيب في برونزات التنجستين الرباعي.



الشكل رقم (٥,٣٩). (a) عمود خماسي (b) تركيب  $Mo_5O_{14}$ .

### (٥,٩,٣) تراكيب لا نهائية التكيف *Infinately Adaptive Structures*

شاهدنا في المقطع ١, ٩, ٥ أن الأكاسيد المختلطة من النيوبيوم والتنجستين يمكن أن يكون لها مدى من مكونات مختلفة صنعت بتلاؤم أعمدة أو قوالب مستطيلة معاً. يفعل النظام  $Ta_2O_5-WO_3$  ذات العلاقة القريبة شيئاً أكثر غرابة. يتكون عدد كبير من المركبات لكنها تكون مبنية بتلاءم أعمدة خماسي معاً (PCs). يصف الشكل رقم (٥,٤٠) تراكيب نموذجية لاثنين من هذه المركبات؛ يكون للتراكيب هيكل شبيه بالموجة *wave like skeleton* من PCs. يتغير الطول الموجي للهيكل كلما تغير التركيب باعثاً على عدد ضخم من تراكيب منتظمة محتملة تسمى مركبات لا نهائية التكيف *infinately adaptive structure*.



الشكل رقم (٥,٤٠). تراكيب مثالية (a)  $Ta_{22}W_4O_{67}$  (b)  $Ta_{30}W_2O_{81}$ . بُنيت هذه الأطوار من أعمدة خماسي موصوفة كخماسيات مظلمة؛ تكون الشائيات موصوفة كمرمعات مظلمة. يتغير الطول الموجي لسلاسل الأعمدة الخماسي مع التركيب بطريقة يمكن معها لنسب أنيون إلى كاتيون معطاة أن تتكيف مع ترتيب منتظم.

### (٥,١٠) الخواص الإلكترونية للأكاسيد غير منضبطة النسب الذرية

#### Electronic Properties of Non-Stoichiometric Oxides

ناقشنا سابقاً تركيب FeO غير منضبط النسبة الذرية بشيء من التفصيل. لو طبقنا نفس المبدأ لأكاسيد ثنائية،

فقد نعرف أربعة أنواع من المركب:

فلز زائد (فلز مُحتَزَل)

نمط A: توجد شغرات أيونية؛ صيغة  $MO_{1-x}$ .

نمط B: توجد كاتيونات خلالية؛ صيغة  $M_{1+x}O$ .

فلز ناقص (فلز مؤكسد)

نمط C: أنيونات خلالية؛ صيغة  $MO_{1+x}$ .

نمط D: شغرات كاتيونية؛ صيغة  $M_{1-x}O$ .

تُلخّص الأنماط الأربعة في الجدول رقم (٥,٧) ويوضح الشكل رقم (٥,٤١) بعضاً من الاحتمالات التركيبية لأكاسيد بسيطة بأنماط A، B، C و D غير منضبطة النسبة الذرية، بافتراض تركيب نمط NaCl. قد نظرنا بشيء من التفصيل سابقاً لتركيب FeO؛ يقع هذا داخل نمط فئة D بفلز ناقص وشغرات كاتيونية منتجاً فلزاً مؤكسداً. (مركبات أخرى تقع داخل هذه الفئة هي NiO، CoO، MnO).

الجدول رقم (٥,٧). أنواع الأكاسيد غير منضبطة النسبة الذرية (MO).

نقص فلز (فلز ناقص)		زيادة فلز (فلز زائد)	
فلز مؤكسد M		فلز مختزل M	
فجوات كاتيون D	أيونات خلالية C	كاتيونات خلالية B	فجوات أيون A
$M_{1-x}O$	$MO_{1+x}$	$M_{1+x}O$	$MO_{1-x}$
TiO, VO, MnO, FeO, CoO, NiO		CdO, ZnO	TiO, Vo, (ZrS)

نمط A أكاسيد تعوض الفلز الزائد بشغرات أيونية. للحفاظ على تعادلية للبلورة، لا بد من إدخال إلكترونين لكل شغرة أيونية. يمكن لهذه أن تقتنص عند موضوع شغرة أيونية، كما هو موصوف في (a)(i). من ناحية ثانية، يكون إدخال إلكترونات داخل البلورة عملية قصوى من حيث الطاقة، ولهذا فإنه كثيراً ما نجد (الإلكترونات) مصاحبة لكاتيون الفلز كما هو مبين في (a)(ii)، الذي بالإمكان وصفه على أنه اختزال لتلك الكاتيونات من  $M^{+2}$  إلى  $M^{+}$ . يكون  $VO_{1-x}$  مثلاً على هذا النوع من النظام.

نمط B أكاسيد بفلز زائد الذي يدمج داخل الشبكية في مواضع خلالية. يكون هذا مبيناً في (b)(i) كذرة خلالية، لكن من المستحب أن نمسك الوضع في (b)(ii)، حيث تتأين الذرة الخلالية، ويكون الإلكترونات المتحرران مصاحبين الآن لأيونين متجاورين، مختزلة إياهما من  $M^{+2}$  إلى  $M^{+}$ . يكون لـ CdO هذا النمط من التركيب. يفقد الأكسجين عند تسخين أكسيد الزنك (II)، الشكل  $Zn_{1+x}O$  من شغرات الأكسيد وللتعويض، تهاجر أيونات  $Zn^{2+}$  إلى مواضع خلالية وتحتزل إلى أيونات  $Zn^{+}$  أو ذرات Zn. يمكن أن يحدث انتقال إلكترون بين  $Zn^{+}$  و  $Zn^{2+}$  ناتجاً عنه اللون الأصفر المشاهد عن تسخين ZnO.

نمط C تعوض الأكاسيد نقص الفلز بأيونات خلالية *interstitial anions*. يتم المحافظة على الشحنة بإنشاء أيونين  $M^{3+}$  لكل أيون (c) خلالي، يمكن التفكير في كل منها على أنها  $M^{2+}$  مصاحبة لفجوة موجبة.

قبل اعتبار الموصلية لهذه الأكاسيد غير منضبطة النسبة الذرية، ربما يكون من المفيد أن نلخص ما نعرفه عن التركيب وخواص الأكاسيد الثنائية المنضبطة النسبة الذرية لعناصر الصف الأول الانتقالية. يدون الجدول رقم (٥,٨) ملخصاً لخواص الأكاسيد الثنائية.

الجدول رقم (٥,٨). خواص الأكاسيد الأحادية للصف الأول من العناصر الانتقالية.

Element	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Structure of stoichiometric oxide MO	NaCl structure	Does not exist	Defect NaCl $\frac{1}{2}$ vacancies	Defect NaCl	Does not exist	NaCl structure	NaCl structure <sup>a</sup>	NaCl structure	NaCl structure	PtS structure	Wurtzite structure (NaCl at high pressure)
Defect structure			Ti <sub>1-x</sub> O	V <sub>1-x</sub> O		Mn <sub>1-x</sub> O	Fe <sub>1-x</sub> O	Co <sub>1-x</sub> O	Ni <sub>1-x</sub> O		Zn <sub>1-x</sub> O
			Ti vacancies (intergrowths of TiO <sub>1.06</sub> and TiO <sub>1.25</sub> structures)	V vacancies and tetrahedral V interstitials in defect clusters		Mn vacancies	Fe vacancies and tetrahedral Fe interstitials in defect clusters	Co vacancies	Ni vacancies		Interstitial Zn
Conductivity of stoichiometric compound			Metallic	Metallic < 120 K		Insulator	Insulator	Insulator	Insulator		Insulator
Conductivity of non-stoichiometric compound			Metallic	Metallic		p-type hopping semiconductor	p-type	p-type	p-type		n-type
Magnetism (see Chapter 9)			Diamagnetic	Diamagnetic		Paramagnetic $\mu = 5.5 \mu_B$ (antiferromagnetic when cooled, $T_N = 122$ K)	Paramagnetic (antiferromagnetic when cooled, $T_N = 198$ K)	Antiferromagnetic ( $T_N = 292$ K)	Antiferromagnetic ( $T_N = 530$ K)		

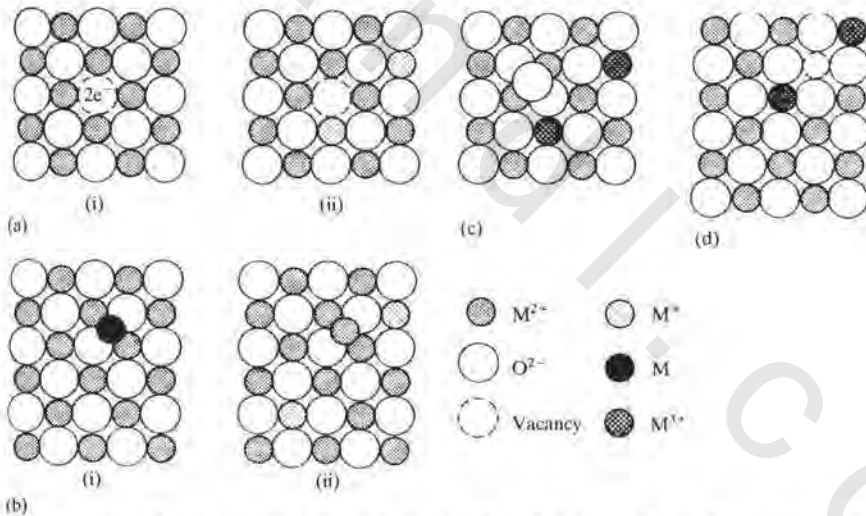
<sup>a</sup> Exactly stoichiometric FeO is never found.

لقد ناقشنا موصلية الأكاسيد المنضبطة النسبة الذرية في الفصل الرابع وتعتمد موصليتها على عاملين متنافسين (i) تتلاحم دويرات d لتعطي نطاقاً، كلما كبر التلاحم كلما كان اتساع النطاق أعظم وتكون الإلكترونات غير متمركزة على كل التركيب و(ii) يتجه التنافر بين الإلكترونات إلى حفظ الإلكترونات متمركزة على ذرات منفردة. يسلك TiO و VO كموصلات فلزية ولا بد لهذا أن يكون له تلاحم جيد من مدارات d ليتيح نطاق إلكترون d. ينشأ هذا التلاحم جزئياً بسبب أن Ti و V يكونا في المقدمة في السلسلة الانتقالية (لا تعاني مدارات d من تقلص بسبب الشحنة النووية المتزايدة المشاهدة فيما بعد في السلسلة) وجزئياً بسبب التراكيب البلورية. يكون لـ TiO السدس من ذرات التيتانيوم والأكسجين مفقودة من تركيب نمط (NaCl) الذي يسمح بتقلص التراكيب ومن ثم تلاحم جيد من مدارات d.

نشاهد، أبعد من ذلك على طول السلسلة أن MnO، FeO، CoO و NiO تكون مواد عازلة. ليس من السهل وصف هذا الوضع بنظرية النطاق بسبب أن مدارات d تكون بالتقلص الكافي لكي تتلاحم أكثر، تكون اتساعات

النطاق النموذجية هي  $1\text{eV}$  ولا يكون التلاحم كافياً للتغلب على تأثير التمرکز بسبب التنافرات بين الإلكترونات. (إنه هذا التمرکز للإلكترونات  $d$  على الذرات التي تكون باعثة على الخواص المغنطيسية لهذه المركبات التي ستناقش في الفصل التاسع).

بالعودة مرة ثانية إلى الأكاسيد غير منضبطة النسبة الذرية في أكاسيد الفلز الزائد الأحادية من النمط A والنمط B، شاهدنا أن الإلكترونات الزائدة يجب أن تعوض زيادة الفلز في التركيب. يوضح الشكل رقم (٥،٤١) أن هذه يمكن أن تكون مصحوبة إما بفجوة أنيونية أو بديلاً عن ذلك بإمكانها أن تتزامن مع كاتيونات فلز بداخل التركيب. بالرغم من أننا قد وصفنا هذا التزامل على أنه كاتيونات اختزال متجاورة، فإن هذا التزامل يمكن أن يكون ضعيفاً إلى حد ما ويمكن لهذه الإلكترونات أن تتحرك خلال الشبكية؛ ليس بالضرورة أن تكون مربوطة بقوة إلى ذرات معينة. تكون الطاقة الحرارية غالباً كافية لجعل هذه الإلكترونات تتحرك، وبالتالي تزيد الموصلية مع الحرارة. لقد ربطنا شبه الموصلية مع الحرارة تمثل هذا السلوك (تقل الموصلية الفلزية مع الحرارة).



الشكل رقم (٥،٤١). احتماليات تركيبية لأكاسيد ثنائية (a) أكاسيد نمط A: فلز زائد/ فجوات أنيونية. (b) يبين هذا أن الإلكترونات اللذان يحفظان التعادلية يتمركزان عند الفجوة. (ii) تكون الإلكترونات متلازمة مع الكاتيونات العادية لجمعهم بداخل  $M^+$ . (b) أكاسيد نمط B: فلز زائد/ خلاليات (i) يبين هذا ذرة خلالية حيث تتأين الذرة في (ii) إلى  $M^{2+}$  ويكون الإلكترونات المتحرران الآن متلازمان مع الكاتيونين العاديين، لاختزاليهما إلى  $M^+$  نمط C: نقص فلز/ أنيونات خلالية. تكون تعويض الشحنة للأيون الخلال بواسطة الأيونين  $M^{3+}$ . (d) أكاسيد نمط D: نقص فلز/ فجوات كاتيونية. يتم تعويض الفجوة الأيونية بكاتيونين  $M^{3+}$ .

ناقش الفصل الرابع شبه الموصلية في ضوء نظرية النطاق. يكون لشبه الموصل الذاتي نطاق توصيل فارغ يقع فوق نطاق التكافؤ الممتلئ بدرجة قريبة. يمكن للإلكترونات أن ترتقي داخل نطاق التوصيل هذا بالتسخين، تاركة فجوات موجبة في نطاق التكافؤ. يحدث التيار بواسطة كل من الإلكترونات في نطاق التوصيل والفجوات الموجبة في نطاق التكافؤ. يمكن إثابة أشباه الموصلات مثل السليكون بشوائب لتعزيز موصليتها. على سبيل المثال، لو تم إدخال كمية صغيرة من الفوسفور في الشبكية فإن الإلكترونات الزائدة تكون مستويات ثابتة بالقرب من نطاق التوصيل الفارغ، ويكون من السهل إثارتها إليه. يكون التيار الآن محمولاً بالإلكترونات في نطاق التوصيل ويعرف شبه الموصل على أنه نمط  $n$ -type  $n$  (للسالب). في المقابل، تزيد الإثابة بـ Ga الموصلية بإنشاء فجوات موجبة في نطاق التكافؤ ويطلق على أشباه الموصلات تلك نمط  $p$ -type  $p$  (الموجب).

ستتج المركبات من النمطين A و B أشباه موصلات نمط  $n$  بسبب أن التوصيل ناتج عن الإلكترونات. ليس من السهل وصف التوصيل في مثل هذه الأكاسيد غير منضبطة النسب الذرية، بنظرية النطاق للأسباب المعطاة سابقاً لمقابلاتها المنضبطة النسب الذرية - تعمل التنافرات بين الإلكترونات على تركز الإلكترونات على الذرات. لهذا يكون من السهل أن نفكر في إلكترونات التوصيل (أو الثقوب) المتمركزة أو المقتنصة على الذرات أو العيوب في البلورة بدلاً من عدم التركز في النطاقات في أي أنحاء البلورة. يحدث التوصيل حينئذ بالقفز أو النمط  $hopping$  من موضع إلى آخر تحت تأثير مجال كهربي. في بلورة أيونية تامة حيث تكون كل الكاتيونات في نفس مستوى التكافؤ، ستصبح هذه عملية قصوى من حيث الطاقة. من ناحية ثانية، عندما تُتاح حالتان للتكافؤ مثل  $Zn^{+2}$  و  $Zn^{+}$  كما في مركبات الفلز الانتقالي غير منضبطة النسب الذرية، لا يأخذ قفز الإلكترون بينهما كثيراً من الطاقة. بالرغم من أننا لن نكون قادرين أن نطور هذه النظرية هنا، بالإمكان ملاحظة أن التوصيل فيما يسمى بأشباه الموصلات النطاطة تلك  $hopping$  semiconductors يمكن وصفه، بمعادلات نظرية الانتشار في تشابه كبير مثل ما فعلنا سابقاً للتوصيل الأيوني. نجد أن تنقلية حامل شحنة (إما إلكترون أو ثقب موجب)  $\mu$  هي عملية نشطة ويمكن أن نكتب:

$$(٥,١٦) \quad \mu \propto \exp(-E_a/kT)$$

حيث  $E_a$  هي طاقة التنشيط للقفزة وهي تقريباً 0.1 eV - 0.5 eV. تعطى موصلية القفز بالتعبير:

$$(٥,١٧) \quad \sigma = ne\mu$$

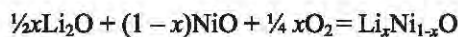
حيث  $n$  هي عدد حوامل الشحنة المتنقلة لوحد الحجم،  $e$  هي الشحنة الإلكترونية. (لاحظ أن هذه المعادلات مشابهة للمعادلة (٥,٨) والمعادلة (٥,٧) في المقطع ٥,٣، واصفة التنقلية الأيونية  $\mu$  والموصلية الأيونية على التوالي).

تعتمد كثافة الحوامل المتنقلة  $n$  على مكونات البلورة فقط، ولا تتغير مع الحرارة. من المعادلة (١٦، ٥) يمكن أن نشاهد أنه لموصلية أيونية تزيد الموصلية مع الحرارة.

لقد أوضحنا في الأكاسيد الأحادية نمطي C و D أن نقص الفلز يتم تعويضه بأكسدة كاتيونات متجاورة إلى  $M^{3+}$ . يمكن اعتبار أيونات  $M^{3+}$  على أنها أيونات  $M^{2+}$  مترامنة مع ثقب موجب. طبقاً لهذا لو كانت هناك طاقة كافية متاحة يمكن تصور أن التوصيل يحدث بواسطة ثقب موجب يقفز إلى أيون  $M^{2+}$  آخر وستكون الموصلية الإلكترونية في هذه المركبات نمط p-. إن  $FeO$  و  $NiO$ ،  $CoO$ ،  $MnO$  هي مواد تسلك هذه الطريقة. إن هذا السلوك من توصيل شبه الموصل القفاز قد تم وصفه لـ  $NiO$  في الفصل الرابع عندما كان موصوفاً في ضوء قفز الإلكترون. إن اعتبار حوامل الشحنة على أنها ثقب موجب هو ببساطة مسألة تلاؤم وإن وصف ثقب موجب متحركاً من  $Ni^{3+}$  إلى  $Ni^{2+}$  هو نفسه عندما يقال إن الإلكترون يتحرك من  $Ni^{2+}$  إلى  $Ni^{3+}$ .

يمكن للمواد غير منضبطة النسب الذرية أن تدون بحيث تعطي النطاق الكامل من النشاط الكهربي من فلز إلى مادة عازلة. قد درسنا هنا بعض أمثلة فلزية التي يمكن وضعها بنظرية النطاق مثل  $TiO$  و  $VO$  وأخرى مثل  $MnO$  التي من الأفضل وصفها على أنها أشباه موصلات نطاقية. تقع الحالات الأخرى مثل  $WO_3$  و  $TiO_2$  ما بين الحدين الأقصىين ونكون بحاجة مرة أخرى إلى وصف مختلف. تقابل أيضاً مركبات غير منضبطة النسب الذرية، مثل الزركونيا المثبتة بالكالسيا والألومينا- $\beta$ ، التي هي موصلات أيونية جيدة. تُظهر الزركونيا المثبتة كلاً من موصلية إلكترونية وموصلية أيونية، لكن من حسن الحظ فإنه للاستفادة الصناعية منه، يحدث التوصيل الإلكتروني فقط عند ضغوط أكسجين منخفضة. يكون من الصعب تفهم هذا السلوك الغريب ومن الأفضل مناقشة كل حالة على انفراد.

تكون خواص أشباه الموصلات مهمة للغاية للصناعة الإلكترونية الحديثة، التي تكون مادة بحثية ثابتة لمواد مطورة ومحسنة. يتوجه الكثير من البحث لامتداد نطاق التكوين وبالتالي خواص هذه المواد. يكون نطاق التركيب لمركب غير منضبط النسب الذرية ضيقاً نوعاً ما (ما يسمى بخط الطور)، بالتالي لكي نمدها (وبالتالي نمدها نطاق خواصه أيضاً) يتم إثابة المركب بشائبة. هنا مثال واحد: إذا أضفنا  $Li_2O$  إلى  $NiO$  و من ثم التسخين إلى درجات حرارة عالية في وجود الأكسجين، تصبح أيونات  $Li^+$  متداخلة في الشبكية وتكون للمادة السوداء الناتجة الصيغة  $Li_xNi_{1-x}O$  حيث تقع  $x$  بين المدى 0 - 0.1. تُعطي معادلة التفاعل (باستخدام  $NiO$  منضبط النسب الذرية للتبسيط) بالمعادلة:





للتعويض عن وجود أيونات  $Li^+$ ، سوف تتأكسد أيونات  $Ni^{2+}$  إلى  $Ni^{3+}$  أو المكافئ من تركيز عالٍ من ثقب موجبة واقعة عند كاتيونات  $Ni$ .

تسمى عملية إنشاء عيوب إلكترونية بـ **حث التكافؤ valence induction**، وهي تزيد من نطاق موصلية  $NiO$  على نحو كبير. في الحقيقة، تصل الموصلية عند تركيز  $Li$  مرتفع إلى فلز (رغم أنها ما زالت تظهر سلوكاً شبه موصل في أن الموصلية تزيد مع درجة الحرارة).

### (٥,١١) خلاصات

#### Conclusions

حاولنا في هذا الفصل أن نعطي فكرة عن حجم وتعقيد هذه المادة وأيضاً عن سحرها، بدونها نصبح مُغمَرين. إن النقطة الرئيسية تنبثق من فحصنا أن مفهوم عيوب نقطية عشوائية، معزولة لا تفسر التركيب المعقدة للمركبات غير منضبطة النسب الذرية لكي تحتشد هذه العيوب معاً، و تصبح منتظمة أو حتى محذوفة، بعدة طرق مختلفة. إنها تلك العيوب التي تستثمر لتعطي خواص مواد صلبة مفيدة في عديد من الأجهزة التكنولوجية المفيدة.

#### الأسئلة

#### Questions

- ١- لو أن  $\Delta H_m^\circ$  لتكوين عيوب شوتكي في بلورة  $MX$  معينة هي  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$ . احسب  $n_g/N$  و  $n_g$  لكل مول لدرجات الحرارة 300، 500، 700 و 900 K.
- ٢- يعطى الجدول رقم (٥,٩) تغير تركيز العيب مع درجة الحرارة لـ  $CsCl$ . حدد إنثالي تكوين عيب شوتكي واحد في هذه البلورة.

الجدول رقم (٥,٩). بيانات تركيز عيب لـ  $CsCl$ .

T/K	$\frac{n_g}{N}$
300	$1.08 \times 10^{-16}$
400	$1.06 \times 10^{-12}$
500	$2.63 \times 10^{-10}$
600	$1.04 \times 10^{-8}$
700	$1.43 \times 10^{-7}$
900	$4.76 \times 10^{-6}$

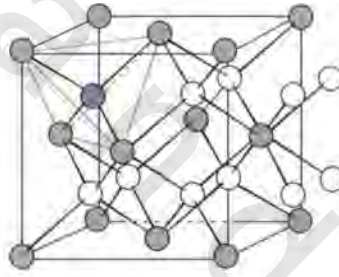
٣- لو زدنا كمية الشائبة (لنقل  $\text{CaCl}_2$ ) في بلورة  $\text{NaCl}$ . كيف يمكن لهذا أن يؤثر على الرسم المعطى في الشكل رقم (٥,٨)؟ كيف تتأثر نقطة الانتقال أو التحول في الشكل بنقاوة العنينة.

٤- في  $\text{NaCl}$  تكون الكاتيونات أكثر تنقلية عن الأنيونات. ما هو التأثير المتوقع، لو حدث، لهذه الشوائب على موصلية بلورات كلوريد الصوديوم

(د)  $\text{Na}_2\text{O}$ (ج)  $\text{NaBr}$ (ب)  $\text{MgCl}_2$ (أ)  $\text{AgCl}$ 

٥- بعكس الفلوريدات، تظهر الأكاسيد بتركيب الفلوريت ( $\text{MO}_2$ ) توصيل أنيوني عالٍ فقط عند درجات حرارة عالية، حوالي  $2300\text{ K}$ . اقترح سبباً لهذا؟

٦- يظهر الشكل رقم (٥,٤٢) تركيب الفلوريت مع بيئة رباعي لواحد من الأنيونات المظللة. (تم حذف الأنيون خلف هذا الشكل الرباعي للتوضيح). صِفْ وخطط الطريق الذي يسلكه تغير التناسق بواسطة الكاتيونات.



● Cation ○ Anion

الشكل رقم (٥,٤٢). تركيب الفلوريت مظهراً التناسق الرباعي حول واحد من الأنيونات (تظهر ملونة).

٧- اعمل تقديراً بسيطاً لطاقة تكوين عيب في تركيب الفلوريت

(أ) صِفْ التناسق بالمجاورات الأقرب والأقرب التالية لأنيون لكل من موضع شبكية عادي وموقع شبكية خلالي عند مركز خلية وحدة التركيب الميمنة في الشكل رقم (٥,٣) (a).

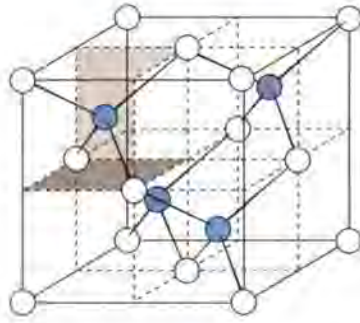
(ب) استخدم طاقة الجهد للأيونين، المعطاة بالمعادلة

$$E = -\frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$= -(2.31 \times 10^{-28} \text{ Jm}) Z / r$$

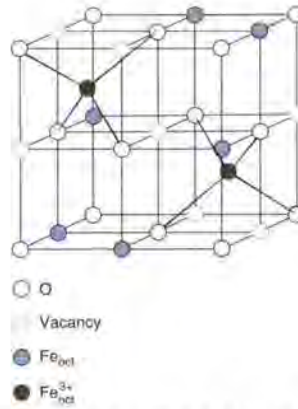
حيث  $Z$  هي الشحنة على الأيون الآخر و  $r$  هي المسافة بينها، لتقدير طاقة عيب في الفلوريت  $a = 537 \text{ pm}$ .

٨- يصف الشكل رقم (٥, ٤٣) تركيب الزنك بلند من  $\gamma$ -AgI الشكل البلوري من AgI عند درجة حرارة منخفضة، ناقش التشابهات والاختلافات بين هذا التركيب و تركيب  $\alpha$ -AgI. لماذا تعتقد أن موصلية أيونات  $Ag^+$  تكون أقل في  $\gamma$ -AgI؟



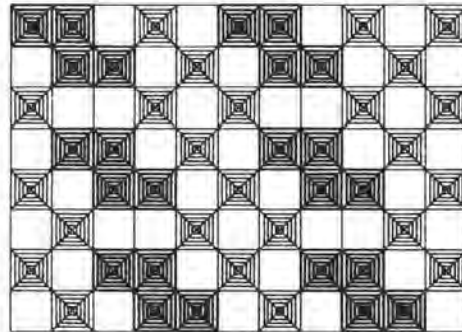
الشكل رقم (٥, ٤٣). تركيب الزنك بلند لـ  $\gamma$ -AgI.

- ٩- تحتوي المركبات في الجدول رقم (٥, ٤) إما على أيونات  $I^-$  وإما أيونات من النهاية الأثقل من المجموعة 16. اشرح.
- ١٠- يظهر ألومينا  $\beta$ - موصلية قصوى وطاقة تنشيط أدنى عندما تكون الزيادة في الصوديوم حوالي 20 - 30 مول.%. بعد ذلك، تحدث زيادة أكثر في محتوى الصوديوم نقصاً في الموصلية. على التقيض تكون لبلورات ألومينا- $\beta$  المدعمة بـ  $Mg^{2+}$  موصلية أعلى بكثير عن البلورات غير المدعمة. اشرح هذه الملاحظات.
- ١١- أثبت وجود فجوات أو شغرات حديد لعينة من الورتزيت يكون لها بعد خلية وحدة تركيب 428.2 pm ، نسبة O:Fe بقيمة 0.910 وكثافة عملية  $5.613 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ .
- ١٢- كيف يمكن للتغير في بارامتر الشبكية من "FeO" بمحتوى حديد أن يعزّر نموذج شغرة الحديد وينبذ نموذج أكسيد خلالي.
- ١٣- كيف يمكن التوقع أن يؤثر تكوين مراكز لون على كثافة بلورة؟
- ١٤- يصف الشكل رقم (٥, ٤٤) القطاع المركزي لعبع عنقودي محتمل لـ FeO. (أ) حدد نسبة الشغرة: الخلالي لهذا العنقود. (ب) افترض أن هذا القطاع يكون محاطاً بأيونات Fe وأيونات أكسيدية في مواضع ثنائية كما في عنقود كوخ - كوهين Cohen-Koch، حدد صيغة لعينة مصنوعة بالكامل من مثل تلك العناقيد. (ج) حدد أعداد أيونات  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  في مواضع ثنائية.



الشكل رقم (٥, ٤٤). احتشاد محتمل في  $Fe_{1-x}O$ .

- ١٥- استخدم الشكل رقم (٥, ٢٨) لإثبات أن  $TiO$  يكون له تركيب  $NaCl$  ناقص معيب بقيمة السدس، بواسطة بإحصاء عدد الذرات في خلية أحادي الميل.
- ١٦- يوضح الشكل رقم (٥, ٢٩) الطبقات في تركيب  $TiO_{1.25}$  بترقيم كل من مواضع  $Ti$  و  $O$ . استخدم هذا الشكل رقم (٥, ٣٠) لتوضيح أن خلية وحدة التركيب الميئة يكون لها النسبة الذرية الصحيحة لهذه البلورة.
- ١٧- كيف تتوقع أن يتم المحافظة على تعادل الشحنة في  $TiO_{1.25}$ .
- ١٨- خذ حالة بسيطة حيث يرغب اثنان من أكاسيد ثنائيات في لفظ أكسجين فلز عن طريق التشارك. كيف يمكن للصيغة أن تتغير عندما يتقاسم (i) ركن (ii) ضلع (iii) وجه.
- ١٩- يوضح الشكل رقم (٥, ٤٥) عضواً في سلسلة  $W_nO_{3n-1}$  متشاكلة إلى أي صيغة يمكن أن يقابل؟



الشكل رقم (٥, ٤٥). عضو في السلسلة المتشاكلة  $W_nO_{3n-1}$ .

- ٢٠- يكون  $ZnO$  مادة نمط  $B$ . ما الذي تتوقع أن يحدث في خواصه الإلكترونية لو تمت إشبته بواسطة  $Ga_2O_3$  تحت ظروف اختزال.