الفصل الثالث

العيوب البلورية
CRYSTAL DEFECTS

البلورة غير العضوية الصغيرة بكتلة قدرها 0.1 جرام من المحتمل احتواؤها على 10^{23} من الأيونات وستكون حقيقة مقلقة، التفكير في أن نمو البلورة من محلول يمكن أن يتم بطريقة لا تمكن من تضمين الشوائب والتشوهات. بالطبع يمكن إزالة الشوائب بخطوات تنقية متتابعة، ولكن حتى من أنقى البلورات فإن بعضاً من التشوهات (العيوب) تبقى.

إن أنواع العيوب الملاحظة عامة يمكن تصنيفها عيوب حقيقية وهي مكاملة للبلورة وكعيوب دخيلة، وهي التي تنشأ بإدخال أيونات غريبة في داخل الشبيكة.

عيوب تحافظ على نفس الصيغة (اتحاد العناصر بأعداد صحيحة)

إزاحة في المواد البلورية الأيونية إما الكاتيون أو الأنيون تخلف وراءها شحنة جزئية على البلورة، فإذا كان للكاتيون أو الأنيون حالة أكسدة مفردة عامة موجودة مثل: Na^+ أو F^-، فهذه ليست مفضلة. ولكن، إذا أزيحت أيونات بشحنات متعاكسة بطريقة زوجية فتظل البلورة بالتالي متعادلة الكترونياً.

عيوب بلورية: أمثلة لمركبات تبين عيوب سكوتكي CaO , MgO وهاليدات الفلزات القلوية.

أمثلة لمركبات تبين عيوب فرنكل : ZrO_2 , UO_2 , β-AgI , AgBr , AgCl, SrF_2 , CaF_2.

والفراغان الناشئان في الشبيكة يعرفان بالاسم (عيوب سكوتكي) (Schottky defects) وقد يتواجدان سوياً في مواقع متجاورة، أو الأكثر احتمالاً في مواقع متباعدة بمسافات طويلة في الشبيكة. تؤدي تنظيمات كولومبية بسيطة إلى عيوب أكثر استقراراً في حالة كونها متجاورة – ويعتمد ميول هذه للانفصال على ثابت العزل. بالتحديد، لذا فإن الأيونات في الغلاف الأول ستتوجه للتحرك بعيداً عن مراكز الفراغات من أجل تقليل التنافرات بين الأيونات متشابهة الشحنات.

بديلاً لذلك، قد يرتحل أيون من موقعة النظامي في الشبيكة إلى داخل موقع بديل في الشبيكة لا يكون في العادة مسكوناً. ترتخي الشبيكة لإيواء الذرة البينية الإضافية. ولكي يتم ذلك يجب إيجاد موقع له تقريباً نفس الأبعاد وهذا من المحتمل أن يحدث إذا كان للكاتيون والأنيون أحجام مختلفة. تنشأ البنية المعبأة بأحكام بأيونات متساوية الأحجام تقريباً فقط فراغات صغيرة بين الذرات، وبالرغم من أن تنشئة العيب يتضمن ارتحال أيون مفرد يمكن كذلك اعتبارها إضافة زوجية لذرة بينية جديدة وتنشئة لفراغ. هذه العيوب بالاسم (عيوب فرنكل) (Frenkel defects) وقد تحدث كذلك في مواقع متجاورة أو غير متجاورة في الشبيكة توصف الأولى بأنها بنيات انقسام.

إن عيوب سكوتكي وفرنكل عامة ما تلاحظ أكثر في أملاح الفلزات القلوية والفلزات الأرضية القلوية.

مراكز اللون– المراكز F: تنتج مراكز اللون عامة من إلكترون في فراغ الأنيون بهاليدات الفلزات القلوية أو الأرضية القلوية. يمكن تكوينها بتشعيع البلورة بالأشعة السينية (x-ray) أو أشعة جاما أو النيترونات أو بتسخين البلورة في بخار الفلز القلوي أو الأرضي القلوي.

تنتشر ذرات الفلز إلى داخل البلورة وتحتل مواقع كاتيوناً وينشأ عدد مساوٍ من فراغات الأنيون. وهذه يحتلها الإلكترون المنفك عندما تتأين ذرة الفلز الداخلة يصبح KCl بنفسجي و KBr أزرق مخضر و NaCl أصفر عميق . نظرياً يمكن تفسير الانتقالات المسئولة على أساس جسيم (في هذه الحالة هي الإلكترون) في صندوق.

مراكز H: هذه تتكون عندما يسخن هاليد الفلز القلوي في بخار الهالوجين X_2 يحتل الأنيون X_2 موقع أنيون واحد.

من عيوب تنتج تغيرات في الصيغة (إتمام العناصر بأعداد صحيحة)

إن فقدان كاتيون أو أنيون قد يمكن استيعابه إذا كان للأيون المتبقي بديل حالات أكسدة بديلة بأمكانها تعويض الشحنة الناشئة من إزاحتها.

مثلاً إذا كان للمركب صيغة ابتدائية MY (فلز = M ، أنيون = Y) يمكنه احتواء أنيونات إضافية في داخل البنية إذا كان بالإمكان إيجاد فراغات مناسبة لهم وإذا كان للفلز هيئة مؤكسدة بإمكانها معادلة الشحنات السالبة الإضافية المدخلة. مثلاً ، إذا كان الفلز هو F^{II} فالمعلومات الكيميائية تقترح أن أكسدة بعضاً من الحديد إلى الحديد Fe^{III} سيعوض الشحنات السالبة الإضافية الناتجة من إدخال أنيونات إضافية بالتحديد. فإن كل أكسيد بيني يحتاج إلى ذرتي حديد ليتأكسد من Fe^{II} إلى Fe^{III} . بديلاً لذلك فإن بعضاً من ذرات الفلز يمكن أن تزال لتنشئ فراغات في الشبيكة إذا كان عدد الأيونات المتبقية الملائمة يزيد في حالة أكسدتها لتعوض عن التغير في الشحنة.

التوصيل الأيوني

إن إنشاء الفراغات في البنية مشابه لاستحداث ثقوب سدادة فارغة في طاولة لعب. كل منها له أثر على ترقية الحركة. بالنسبة إلى البلورة الأيونية ، تؤدي حركة الأيونات من خلال الفراغات إلى التوصيل الأيوني. إن طاقة التقسيط اللازمة لوثب

الأيونات عامة كبيرة جداً نتيجة لذلك، فإن التوصيل الأيوني لأكثر الأملاح أقل بكثير من تلك. للموصلات الالكترونية الفلزية هناك بعضاً من الأيونات الموصلة السريعة، مثلاً، α-AgCl (عند أعلى من 147 °C)، $RbAg_4I_5$ ، CaO/ZrO_2 و β - ألومينا حيث أن طاقة التنشيط برتبة مقدار أقل لأن للشبيكة بنية مفتوحة أكثر التي يمكن الكاتيونات للارتحال للفراغات بسهولة أكثر.

يمكن أن يكون للاتحاد العنصري غير النسبي تأثير دراماتيكي على التوصيل الالكتروني، مثلاً، $YBa_2Cu_3O_7$ عازل في حين أن $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ موصل عالي مع T_c= 93 K (انظر نظرية الشريط والموصلات العالية).

لنقاش أكثر تفصيلاً انظر:

L. Smart and E. Moore, Solid State Chemistry, 2nd edn. Chapman and Hell, London, 1995 and M. T. Weller, Inorganic Materials Chemistry, OUP, Oxford, 1994.

الجدول رقم (٣,١). صيغ عدة يلاحظ فيها مركبات غير كمية – قياسية.

فلز لازم اختزاله		الفلز اللازم أكسدته	
فراغات الأنيون	فائض أيونات الفلز M	فراغات الفلز	فائض الأنيونات X
$M_{1-x}Y$	M_1+x+y	$M_{1-x}y$	$My_{1+}y$
WO_{3-x}	Zn_1+_xO	Fe_1-xO	UO_{2+x}

إن مدى عدم التكمية (اتحاد العناصر بنسب كمية) كما عرف بـ: X في الصيغة العامة أعلاه يعتمد على التفاعل المصقول للآثار البنائية والثيرموديناميكية.

بشكل عام إن إزالة أنيونات من البنية المتبلورة سينتج عنه فقدان طاقة شبكية. الطبيعة الزوجية للتداخلات الالكتروستاتيكية بين الكاتيونات والأنيونات تعني أن هذا الانخفاض سيكون تقريباً متناسباً مع أعداد لأيونات المزالة شريطة أن لا تكون آثار الارتخاء كبيرة جداً. يعوض عن هذا الفقد في الانثالبي بالزيادة في المساهمة الأنتروبية

للطاقة الحرة الكلية للمنظومة. إن الإدخال لفراغ في داخل شبيكة مثالية يزيد من عدم الانتظام في المنظومة لأنه يمكن وضع ذلك الفراغ عند أي واحد من المواقع الـ: 10^{20} في البلورة مع ازدياد عدد الفراغات فيمكن تنقلها حول البنية ولكن يوصل إلى نقطة قصوى بعدها تفشل مساهمة الانتروبي في الحفاظ على مسايرة المساهمة الانثالبية وهكذا، يتحقق تركيز اتزاني للعيوب فإذا كان للملح طاقة شبيكة عالية، فبالتالي، فإن انثالبي الشبيكة الضائع لا يسمح بعدد كبير من العيوب. مثلاً، NaCl بلا عيوب في الغالب. ولكن، إذا كانت انثالبيات الشبيكة صغيرة فبالتالي فإن تركيز الاتزان للعيوب على أي مدى تكون الشبيكة قادرة لإيواء الفراغات والبنيات بطرق الارتخاء. بالنسبة لبنية تتضمن تركيز عيبي عالي قد تحدث تغيرات بنائية موزعة في كل الشبيكة لتقليل تبعات العيوب، مثلاً، بتشققات بلورية بحتة.

كذلك يمكن إدخال الفراغات في داخل البلورة عن طريق عجنها مع مركب له نسب كمية مختلفة. مثلاً، إذا أضيف $CaCl_2$ إلى NaCl، فإن كل ايون من Ca^{2+} يحل محل أيونيين من Na^+ وينشأ فراغ كاتيون للحفاظ على التعادل وهذه توصف بأنها غير حقيقية. وقد يمكن إنتاج فراغات أنيونية غير حقيقية إما بإحلال Y^{2-} مكان X^- أو M^+ مكان M^{2+}.