

الجزء الثالث

الباب التاسع

فيزياء الجواهر Solid-State Physics

٩ - ١ مقدمة

تتركب المادة في حالاتها المعروفة غازية - سائلة - صلبة من ذرات وجزيئات دائمة الحركة ويربط بينها قوى تكون صغيرة جدا في حالة الغازات وتكون أكبر في حالة السوائل بينما هي في الأجسام الصلبة قوى كبيرة جدا تحفظ للجسم شكله وحجمه .

ونظرا لصغر هذه القوى في الغازات والسوائل فان جزيئاتها تتحرك عشوائيا ولا يكون هناك ترتيب منتظم لها . بينما في حالة الاجسام الصلبة فهي نوعان .

١ - مواد صلبة بلورية crystalline وهي التي تترتب ذراتها بانتظام على شكل خلايا تتكرر في الاتجاهات الثلاثة X_1, Y_1, Z لتكون الجسم

ب - مواد صلبة غير بلورية amorphous مثل الزجاج ويعتبر في معظم الاحوال كأنه سائل فوق مبرد super cooled liquid

٩ - ٢ قوى الترابط : Binding forces

(أ) قوى جانبية : Attractive force.

١ - قوى كولومبية coulomb forces تنتج من تجاذب الشحنات الكهربائية المختلفة .

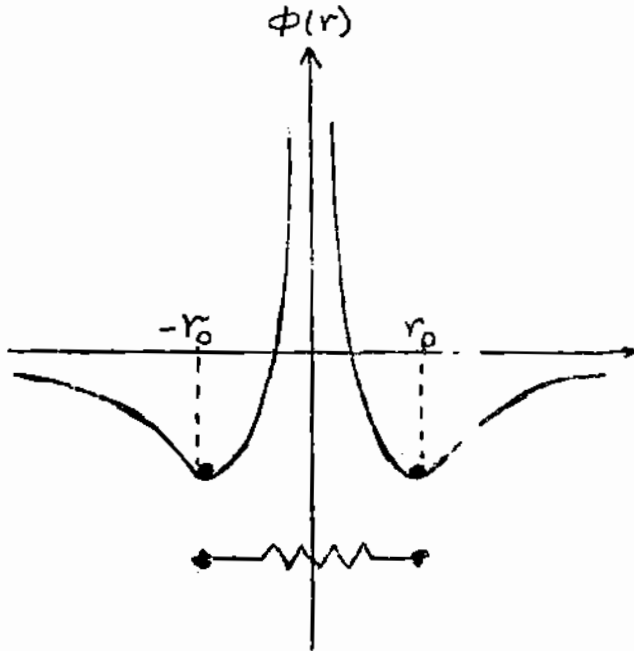
٢ - قوى فاندرفال Vander Waal تنتج عن تجاذب ثنائى القطب الكهربائى .

٣ - قوى تبادل exchange forces تنشأ عن الارتباط الكيمائى واشترك الالكترون بين ذرتين .

Repulsion forces : قوى نابرة :

ونوعها كولومى وتنتج من تنافر السحب الالكرونية عندما تقترب ذرتان من بعضهما بدرجة كبيرة .

منحنى طاقة الموضع : Potential energy curve



شكل (٩ - ١)

باعتبار القوى السابقة نجد أن طاقة الموضع لذرتين متجاورتين يتغير حسب شكل (٩ - ١) .

وقد وضع Mie شكل التغير لطاقة الموضع مع المسافة بين الذرتين على الشكل الاتي

$$\varphi(r) = -\frac{a}{m r} + \frac{b}{n r}$$

حيث a, b ثابت و m, n يمثل القوى الجاذبة والحد الثاني يمثل القوى الطاردة وتتغير قيم m, n حسب الحالة فمثلا في حالة البلورات الايونية تكون $m = 1$ وبالنسبة للبلورات الجزيئية تكون $m = 6$
Molecular crystals

انواع الجوادد المتبلورة :

١ - البلورات الايونية : Ionic crystals

مثل Na Cl ، لذرة الصوديوم الكترون واحد في مساره الخارجى $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ اذا ازيل هذا الالكترن فان ذرة الصوديوم يكون تركيبها الالكترونى مثل ذرة النيون $1s^2 2s^2 2p^6$ وهذا التركيب اكثر استقرارا .

اذا اعتبرنا ذرة الكلور $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ ينقصها الكترون واحد لتصبح مثل ذرة الارجون (18) A الاكثر استقرارا .

لذلك فان اتحاد ذرتى الصوديوم والكلور يكون سريعا ويكون الملح الصلب المتكون على الشكل الايونى .

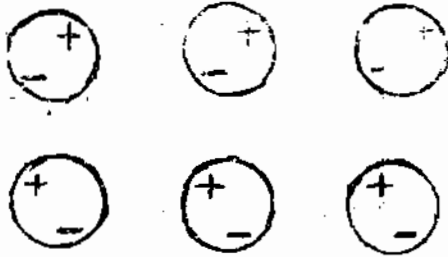
ولكى نحفظ للجسم الصلب تعادله الكهربائي لذلك يجب أن تتراص
أيونات Cl ؛ Na تبادليا في أى اتجاه أى أن كل أيون صوديوم
يحيط به ستة أيونات كلور كأقرب جيران nearest neighbors .

وتكون قوى الترابط الرئيسية في هذا التركيب هي قوى كولومية بين
الشحنات السالبة والموجبة

٢ الباورات الجزيئية : Molecular crystal

يكون الترابط هنا بقوى فاندرفال .

جميع ذرات البلورة تكون متشابهة ومتعادلة . تحمل كل ذرة شحنات
موجبة وسالبة وهذا يشبه بشكل ما ثنائى قطب كهربائى تترتب الذرات
والجزيئات كما في شكل ٩ - ٢ electric dipole بحيث تكون
الشحنات المختلفة اقرب ما يمكن دائما .



وتكون القوى الكهربائية المحصلة هي الفرق بين قوى التجاذب والتنافر
بين الشحنات المختلفة والمتشابهة ويكون لجذب أكبر قليلا من الطرد
لقرب الشحنات المختلفة عن الشحنات المتماثلة :

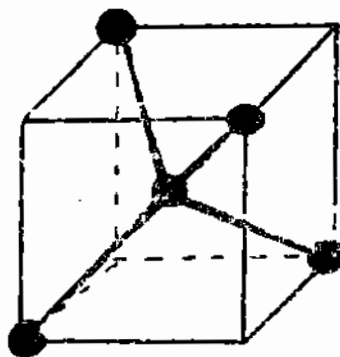
يكون الترابط هنا ضعيفا ولذلك فان درجة انصهار مثل هذه المواد (كالشمع مثلا) يكون صغيرا حيث أن رفع الحرارة وما يتبعه من تهيج حرارى thermal agitation يسبب كسر الحالة الصلبة الى سائلة .

٣ - البلورات التساهمية covalent crystals

في هذه البلورات تكون الكثافة الكهربائية بين الذرات المتجاورة كبيرا وتتشترك الالكترونات في الذرات المتجاورة .

من المعروف اننا نحصل على تركيب الكترونى مستقر اذا استوفت الذرة عدد $2n^2$ الكترون في الغلاف الخارجى لها .

في ذرة الكربون مثلا $1s^2 2s^2 2p^2$ يمكن لها أن تأخذ الكترونات لتشبيح غلافها الثانى . فاذا كان لكل ذرة كربون اربعة ذرات كأقرب جيران يمكن أن تشترك كل ذرتين متجاورتين في الكترونين وتصبح بذلك جميع ذرات الكربون في الجسم الصلب وكان بغلافها الخارجى عدد ٨ الكترونات وليس اربعة فقط وهذا وضع مستقر



وتنشأ من هنا قوى ترابط غاية في القوة كما في حالة الماس

٤ - البلورات الفلزية :

تتميز الفلزات بعدد صغير من الالكترونات في أغلفتها الخارجية .
وتعطي ذرات الفلز هذه الالكترونات الخارجية لتكوين سحابه من الشحنات
السالبة تحيط بأيونات هذه الذرات ويعود ذلك لضعف الرابطة بين هذه
الالكترونات الخارجية وبين الذرات التابعة لها .

وتكون قوى التجاذب بين الايونات والسحابه الالكترونية هى القوى
الاساسية للترابط بين ذرات الفلز الذى يمكن تصويره على انه رصة منتظمة
من الايونات الموجبة يحيط بها سحابه من الالكترونات .

ولما كانت الرابطة هنا بين الايون الموجب والسحابه الالكترونية المحيطة
لذلك تتميز الرابطة في الفلزات بانها مطاطة *flexible* ويعود هذا
الاختلاف الى عدم وجود ربط مباشر بين الذرات وبعضها كما في الحالات
السابقة .

ويلاحظ هنا أيضا ان السحابه الالكترونية في الفلزات تعطي لها خواصا
مميزة مثل التوصيل الكهربائى والحرارى الجيد .

التركيب البلورى : Crystal Structure space lattice

تعريف الشبيكة الفراغية :

اذا ترتب في الفراغ عدد لانهاى من النقط بحيث يكون لكل نقطة نفس
الجيران *identical surounding* فانها تكون شبيكة
فراغية . لكل نقطة فيها نفس عدد الجيران على نفس الأبعاد والاتجاهات .

عدد التناسق p هو coordination No.

يوجد فقط اربعة عشر طريقة يمكن بواسطتها ترتيب اى عدد من النقط بحيث تستوفى شروط تكوين الشبيكة .



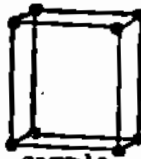
Triclinic
simple



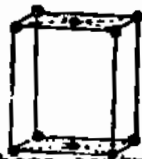
monoclinic
simple



monoclinic
base-centred



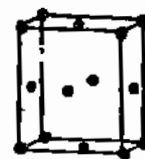
simple



base-centred

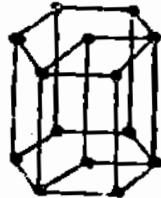


body-centred



face-centred

Orthorhombic:



Hexagonal



Trigonal

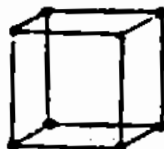


Tetragonal
simple

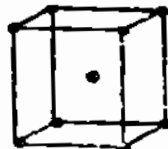


Tetragonal
body-centred

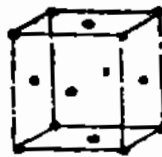
Cubic :



simple



body-centred



face-centred

لكل طريقة من هذه الطرق تتحدد وحدة خلية unit cell عندما تتكرر هذه الوحدة في الاتجاهات الفراغية الثلاثة X_1, Y_1, Z نحصل على الجسم .

وحدة الخلية هي أصغر منشور أو متوازي مستطيلات توجد عند كل ركن من أركانه نقطه شبكيه lattice point

المجاميع البلورية . ووحدة الخلية : Crystal systems & unit cells

عدد المجاميع سبعة وأساسها محاور ثلاثة X, Y, Z تميل بزوايا $\alpha . \beta . \varphi$ تؤخذ عادة هذه المحاور على أنها خطوط تقاطع الثلاثة أوجه الأساسية للبلورة والتي توازي مستويات التماثل planes of symmetry في البلورة اذا كانت تحتوى اياها .

المجاميع السبعة هي : —

- 1) Triclinic $\alpha \neq 90 \beta \neq 90 \varphi \neq 90$
 $c < a < b$
- 2) Monoclinic $\alpha = \varphi = 90 \beta \neq 90$
 $c < a$, b arbitrary
- 3) Ortho rhombic $\alpha = \beta = \varphi = 90$
 $c < a < b$
- 4) Tetragonal $\alpha = \beta = \varphi = 90$
 $c = b \neq a$
- 5) Hexagonal $\alpha = \beta = 90 \varphi = 120$
 $a = b$ c arbitrary

6) cubic $\alpha = \beta = \varphi = 90$

$a = b = c$

7) Trigonal $\alpha = \beta = \varphi \neq 90$

$a = b = c$

تعيين ابعاد وحدة الخلية بمعرفة الكثافة والتركيب البأوري للمادة

تتبلور معظم الفلزات بترتيب ذري بسيط هو عادة f.c.c. تكعيبي
 متركز الوجه b.c.c: تكعيبي متركز الجسم أو h.c.p: سداسي

Fe, Cr, V, Na, K : b.c.c. أمثلة

Au - Pt - Al - Cu : f.c.c.

Mg - Cd - Zn : h.c.p.

في حالة وحدة الخلية التكميية cubic cells يمكن تعيين أبعادها
 بمعرفة الكثافة d وعدد الذرات في الخلية .

مثلا : كثافة الحديد = 7.96 جم/سم^3

الوزن الذري للحديد = 55.85

كتلة ذرة الأيدروجين = $1.66 \times 10^{-24} \text{ جم}$

يتبلور الحديد على الشكل b. c. c.

عدد الذرات في وحدة الخلية = 2

حجم الخلية = a^3

حيث a هو طول ضلع الخلية lattice parameter

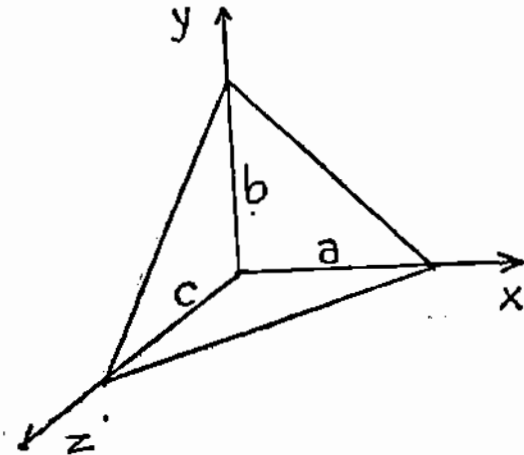
$$\frac{\text{الكتلة}}{\text{الحجم}} = \text{الكثافة}$$

$$\frac{2 \times 55.85 \times 10^{-24} \times 1.0 \times 10^{-3}}{a^3} = 7.94 \therefore$$

$$\therefore a = 2.86 \times 10^{-8} \text{ سم}$$

معاملات ميلر : Miller indices

تستعمل فقط للمحاور المتعامدة وهدفها اعطاء وصف كامل لاي مستوى
او اتجاه في الفراغ .



لتعريف أى مستوى نفرض أنه يقطع المحاور x, y, z فى a, b, c

يوجد مقلوبات لهذه الاعداد فنحصل على $\frac{l}{a}, \frac{l}{b}, \frac{l}{c}$ ويتوحيد

المقامات تصبح $\frac{h}{x}, \frac{k}{x}, \frac{l}{x}$ وبازالة المقامات يكون المستوى

قد تعرف بالمعاملات $(h k l)$ وهى التى يطلق عليها اسم معاملات ميلر .

لتعريف اتجاه فى الفراغ نفرض وجود متجه طوله اختيارى ومتجه فى نفس الاتجاه المطلوب تحديده . نوجد مساقط هذا المتجه على المحاور x, y, z ونوجد اصغر مجموعة اعداد صحيحة تتناسب مع هذه المساقط ولتكن $(h k l)$ وهذه تمثل الاتجاه .

ويلاحظ ان معاملات ميلر لتعريف اى اتجاه هى نفسها المعاملات التى تعرف المستوى العمودى على هذا الاتجاه .

عدد مجاميع المستويات sets of planes التى لها نفس معاملات ميلر .

١ - اذا كانت المعاملات كلها مختلفة عدديا مثل (321) فان عدد المجاميع يكون ٢٤

٢ - اذا تساوى معاملان مثل (211) فان عدد المجاميع يصبح ١٢

٣ - اذا تساوى جميع المعاملات مثل (111) فان عدد المجاميع يصبح ٤

٤ - اذا كان أحد المعاملات صفر وتساوى الاخران مثل (110) يكون عدد المجاميع ٦

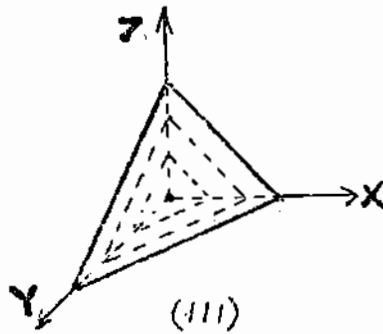
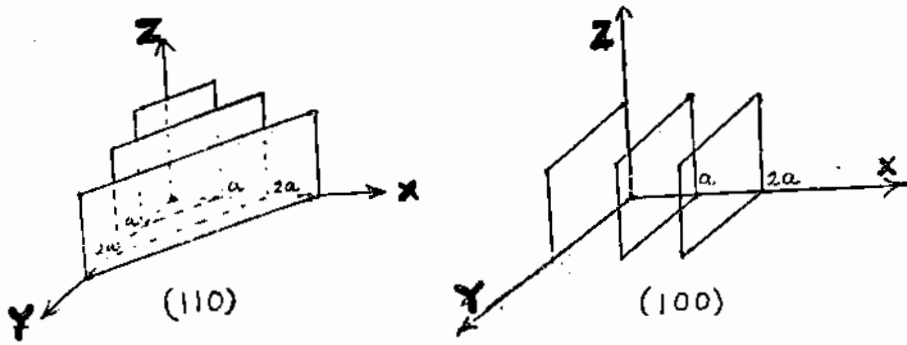
٥ - إذا كان معاملان من الثلاثة صفريا نحصل على ٣ مجاميع فقط

المسافة العمودية بين مستويين متتاليين في مجموعة معينة (h k l) تعطى بالمعادلة :-

$$d(hkl) = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

حيث a هو طول ضلع المكعب لوحدة الخلية ويسمى lattice parameter.

الزاوية θ بين الاتجاهين $u_1v_1w_1$ ، $u_2v_2w_2$ هي :-



أمثلة للمستويات الهامة في البلورات الذكيميية :

$$\cos \theta = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{(u_1^2 + v_1^2 + w_1^2)^{1/2} (u_2^2 + v_2^2 + w_2^2)^{1/2}}$$

تعريفات في التركيبات البسيطة :

١ - عدد التماسق

هو عدد اقرب جيران

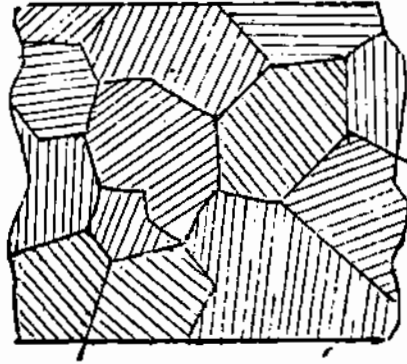
٢ - نصف قطر الذرة

هو نصف المسافة بين اقرب ذرتين متجاورتين في بلورة من العنصر النقي بدلالة طول ضلع الخلية

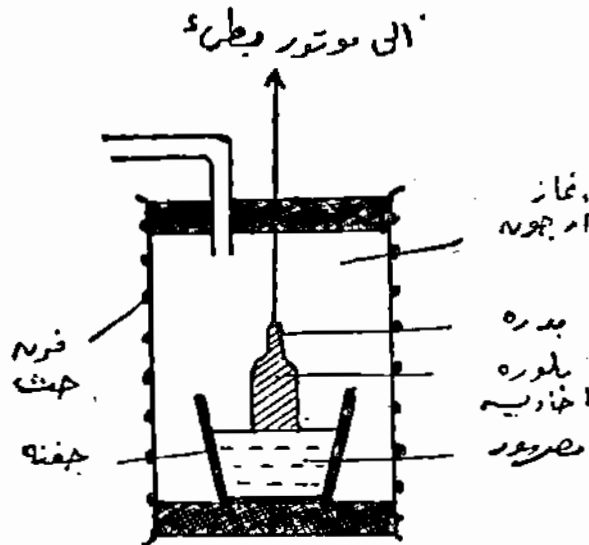
٣ - الكثافة النسبية للراص

هو النسبة بين الحجم الذي يشغله الكرات التي تمثل الذرات في الخلية الى الحجم الكلي للخلية :

	s. c.	b. c.c.	f. c. c.	diamond
Coordination No.D	6	8	12	4
Atomic radius (a = cubic edge)	a/2	$a\sqrt{3}/4$	$a\sqrt{2}/4$	$a\sqrt{3}/8$
Atoms per unit cube	1	2	4	8
Density of packing	$\pi/6$	$\pi\sqrt{3}/8$	$\pi\sqrt{2}/6$	$\pi\sqrt{3}/16$
	% ٥٢	% ٦٨	% ٧٤	% ٣٤



تكون المواد البلورية عادة على الشكل المتعدد الحبيبي أي أنها تتركب من عدد كبير من الحبيبات grains تختلف في ميل مستوياتها الذرية الكثيفة بالنسبة لبعضها «of different orientations»



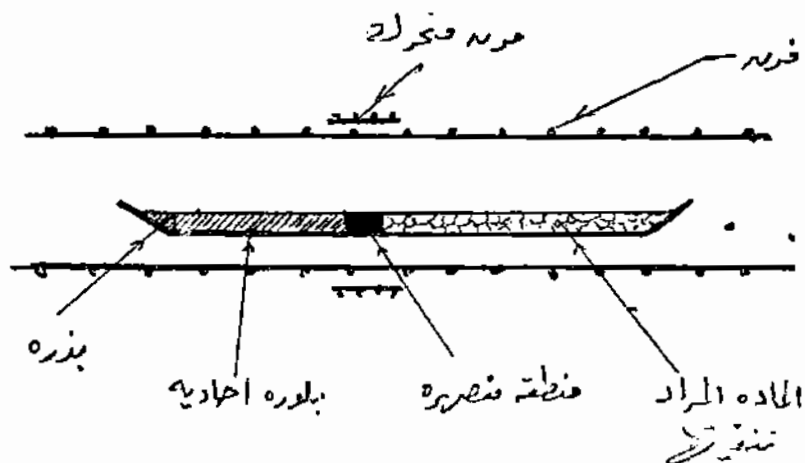
البلورة الاحادية هي جسم به حبيبه واحدة فقط ويمكن تحضيرها
كما يأتي : -

(١) طريقة التثمية من المصهور : Growing from the melt

تعتمد هذه الطريقة على غمس بذرة بلورة seed crystal في مصهور
المادة ثم بسحبها الى اعلى ببطء شديد (سرعه حوالي ٢٠ سم
في اليوم) تترتب الذرات عند توجهها على بذرة البلورة بنفس الترتيب كما
في البذرة ونحصل في النهاية على بلورة كبيرة احادية single crystal

(ب) طريقة الصهر النطاقي zone — melting method

توضع المادة المتعددة الحبيبات poly crystallin فيما يشبه
قارب من الجرافيت وتوضع عند طرف المادة بذرة البلورة المراد الانماء
عليها . حول القارب يوجد فرن يرفع درجة الحرارة الى درجة اقل قليلا



من نقطة الانصهار للمادة . ثم بواسطة فرن صغير آخر يمكن أن ترفع درجة الحرارة في منطقتيه صغيره من القارب الى درجة أعلى قليلا من نقطة الانصهار . اى ان هذه المنطقة الصغيرة تتحول الى مصهور . عند تحريك الفرن الصغير ببطء شديد من ناحية البذرة الى الطرف الاخر للمادة فاننا نحرك المنطقة المنصهرة كذلك ببطء وبذلك نعطي الفرصة للذرات لكي تتجمد عند اتصال المادة بالبذرة بنفس الترتيب المنتظم لها وبذلك نحصل في النهاية على بلورة احادية من المادة .

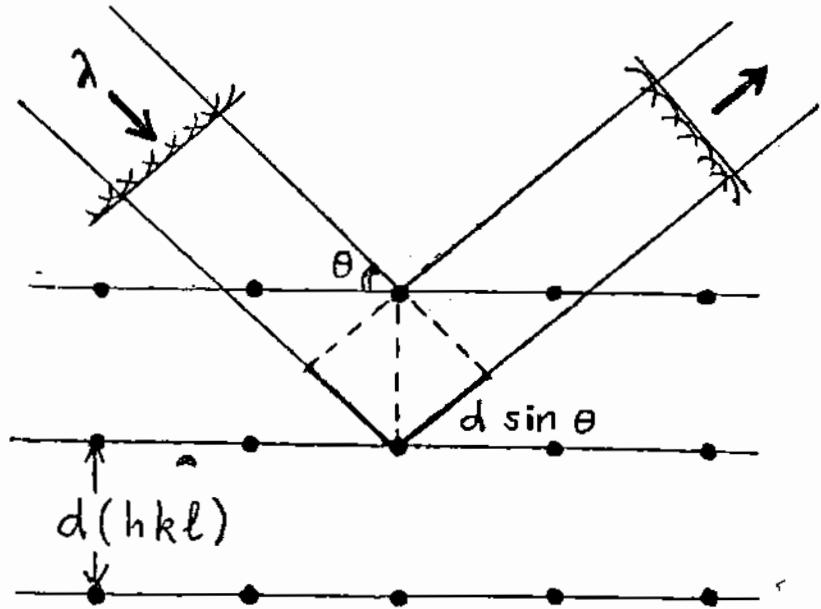
وتستخدم طريقة الصهر المنطقي zone refining لتنقية المادة من الشوائب العالقة بها اذ ان المنطقة المنصهرة اثناء حركتها تسحب معها الشوائب الى الطرف البعيد . ويتكرر هذه العملية عدة مرات نحصل على درجة كبيرة جدا من النقاء تصل الى أعلى من ٩٩.٩٩٪ .

« يلاحظ ان درجة النقاء ٩٩.٩٪ لاتعتبر عالية اذ ان كل ١٠٠٠ ذرة يوجد واحدة من الشوائب وهذا يعنى ان بعد الشائبة عن الأخرى لايتعدى ١٠ مسافات بينيه للذرات » .

Structure analysis × إيجاد التركيب البلورى بواسطة أشعة X

في عام ١٩١٢ اختبر لاوا Laue ظاهرة تداخل الضوء باستخدام اشعة X بدلا من الضوء المنظور وبلورة احادية بدلا من محزوز الحيود diffraction grating اعتمادا على أن الطول الموجي للأشعة السينية يتراوح بين ١.٠ ر . ٠.٤ أنجستروم وأن البعد البيني للذرات في البلوره يصل لبضعة أنجستروم قليلة .

عندما تسقط الاشعة السينية على اى ذرة متعادلة يتسبب المجال الكهرومغناطيسى المتردد في احداث استقطاب متردد ايضا داخل الذرة . تعمل الذرات في هذه الحالة Polarization كمتذبذبات كهربائية electric oscillators وتشع نفس التردد مثل الموجه الساقطة .



اعتبر البلورة كأنها رصه من المستويات الذرية المتتالية .

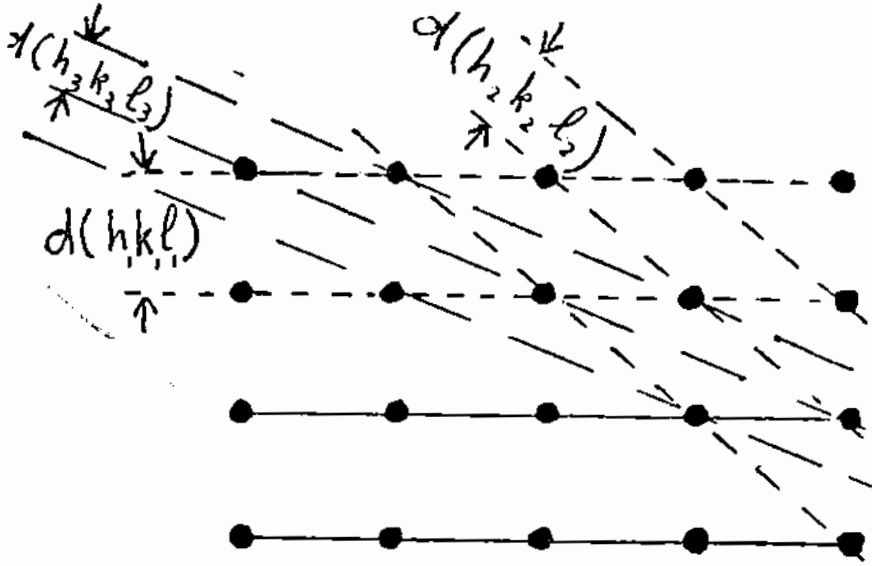
يستطيع كل مستوي أن يعكس جزءا من الأشعة الساقطة .

إذا كانت المستويات متساوية البعد عن بعضها بمقدار d سم فإن الفرق في طول المسار لتلك الأشعة المنعكسة على المستويات المتعاقبة هو $2d (hkl) \sin \theta$ حيث (hkl) هي معاملات ميلر لهذه المجموعة من المستويات .

وبتطبيق نظرية التداخل فان الأشعة المنعكسة تتداخل وتقرى بعضها البعض إذا كان الفرق في طول المسار هو

$$2 d(hkl) \sin \theta = n \lambda$$

وهو ما يعرف بقانون براج للتداخل الانشائي Constructive



شكل (٩ - ١١) يبين المستويات
الذرية المختلفة

مما سبق يتضح أنه باستخدام اشعة سينييه لها طول موجة واحد λ
«mono-chromatic radiation»

معلومة القيمة يمكننا بدراسة انعكاس هذه الاشعة على البلورة ان نوجد
مقدار المسافات $d(hkl)$ بين المستويات الذرية المختلفة وبمدها
نستطيع تعيين الترتيب الذرى فى وحدة الخلية .

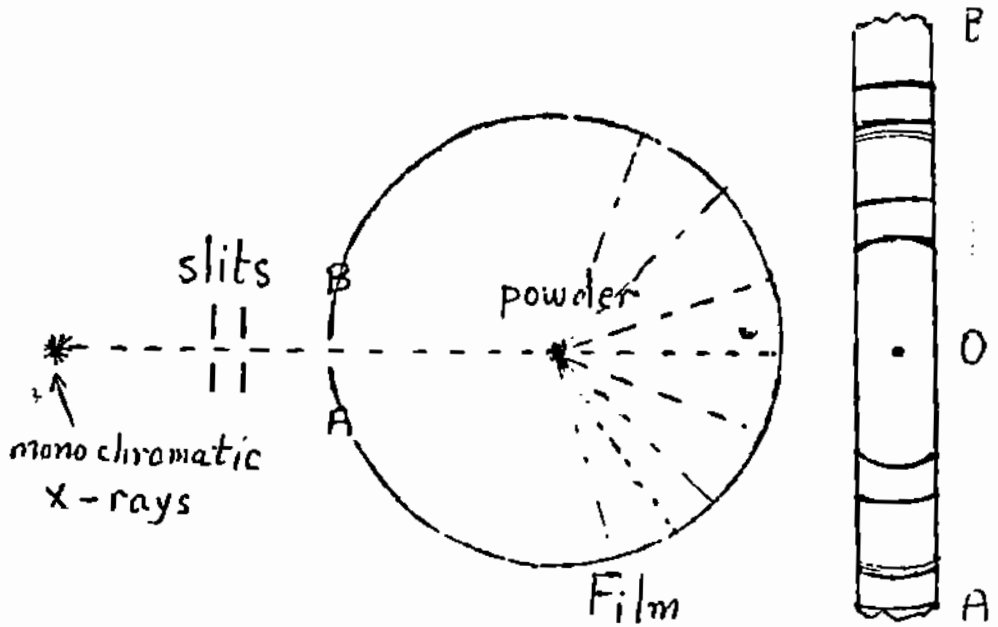
عند تعيين التركيب البلورى عمليا يجب ان نمر بالخطوات التالية : —

١ — اذا وجدت بلورة كبيرة macroscopic للمادة نحدد لها
الزوايا الواقعة بين احرفها التى تقاطع المستويات الاساسية لوحدة الخلية
فيها .

ب - باستخدام الاشعة السينية نوجد ابعاد وحدة الخلية بدراسة هندستها الفراغية مع معرفة الابعاد العمودية بين المستويات الذرية $d(hkl)$

ج - يمكن تعيين عدد الذرات في وحدة الخلية وذلك بمقارنة شدة الانعكاس على المستويات المختلفة باستخدام ميكروفوتومتر . فالمستويات ذات الكثافة السطحية الكبيرة تعطى شدة انعكاس اكبر فتعطى اثرا اكبر على الفيلم وبالتالي تكون النقطة اكثر سوادا .

د - تجرى بعد ذلك محاولات لترتيب عدد الذرات في وحدة خلية بحيث تعطى نفس مستويات التماثل في البلورة . في الحالات البسيطة يكون من السهل ايجاد الترتيب الذري الوحيد الذي يعطى الشكل البلوري



شكل (٩ - ١٢)