

الباب السادس عشر

نظرية الانتشار في الجوامد Theory of diffusion in solids

ظاهرة الانتشار في المواد الصلبة هي انتقال الذرات من نقط الشبكة التي كانت تشغلها أصلا إلى نقط مجاورة دون العودة إلى أوضاعها الأولى .
Diffusion is an irreversible flow of matter.

ويسمى الانتشار ذاتيا self diffusion في حالة حركة ذرات المواد النقية التي لا تحتوي سوى نوع واحد من الذرات .

وحدة عملية الانتشار : The unit diffusion process.

تتحرك ذرات المادة عند درجات الحرارة الأعلى من درجة الصفر المطلق حركة تذبذبية حول مواضع اتزانها . ووحدة عملية الانتشار أو القفزة «jump» تحدث كلما تغير الوضع المتوسط للذرة mean position ويحدث ذلك عندما تتحصل الذرة على طاقة كبيرة بدرجة كافية تقفز فوق حاجز الطاقة لتنتقل إلى النقطة المجاورة في الشبكة بفرض أنها خالية من الذرات .

وتكون عملية الانتشار عبارة عن محصلة جميع القفزات الذرية التي تتم داخل البلورة على مدى زمني كبير بالنسبة للزمن المميز للذبذبات الحرارية characteristic time of thermal vibration

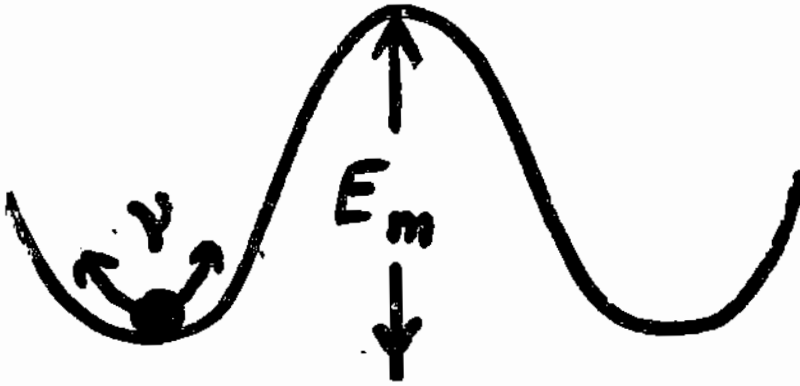
ويجب لذلك دراسة عملية الانتشار على أساس احصائي .

متوسط زمن القفزه : Average jump time

هو متوسط الزمن الذي يمضى بين قفزتين ذريتين ناجحتين ومتتاليتين في الشبيكة .

وينتوقف هذا الزمن على عدة عوامل هي :

(١) عدد المرات التي تحاول فيها الذرة أن تقفز فوق حاجز الطاقة وتساوى التردد الذرى ν



شكل (١٦ - ١)

(ب) احتمال أن تحصل الذرة من طاقة التهييج الحرارى kT خلال نبذبة واحدة على قدر من الطاقة E_m يسمح لها بالقفز فوق حاجز الطاقة وارتفاعه E_m

يساوى هذا الاحتمال حسب القوانين الاحصائية لماكسويل

$$\exp (- E_m / kT)$$

(ج) معامل احتمال آخر P يتوقف على أن يكون للذرة قدرا كافيا من الطاقة لكي تنتقل فعلا الى نقطة شبكية مجاورة .

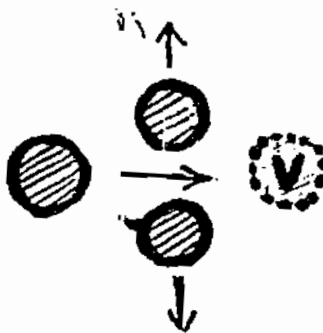
وهذا الاحتمال يتوقف على : —

(أ) عدد اقرب جيران coordination number وهي نقط الشبكية المجاورة التي يمكن للذرة أن تقفز اليها وكلما زاد عدد اقرب جيران كلما ازداد احتمال القفز . وهذا يتوقف على نوع الشبيكة .

(ب) احتمال أن تكون أحد هذه النقط المجاورة خالية اذ ليس من المعقول أن تقفز الذرة من مكانها الى المكان المجاور اذا لم يكن خاليا حتى ولو استوفت جميع الشروط الأخرى . واحتمال أن تكون إحدى نقط الشبكية خالية vacant site يتوقف على تركيز الفراغات في البلورة ، vacancy concentration ويتوقف هذا التركيز على درجة الحرارة المطلقة $T^{\circ}K$ للبلورة تبعا للمعادلة

$$C = \exp (-E_f / kT)$$

حيث E_f هي الطاقة اللازمة لتكوين الفراغه الواحده .



احتمال أن تكون الشفرة بين الفترات التي سيتم القفز خلالها كبيرة بقدر كاف لتسمح بمرور الذرة المنتشرة ، في اللحظة التي تكون طاقتها اكبر من E_m وتكون متجهه الى نقطة الشبكية المجاورة الخالية وهذا الاحتمال يتوقف على انتروپيا التنشيط entropy of activation ΔS للقنزة ويساوى تقريبا

شكل (١٦ - ٢)

$$\exp (\Delta s / k)$$

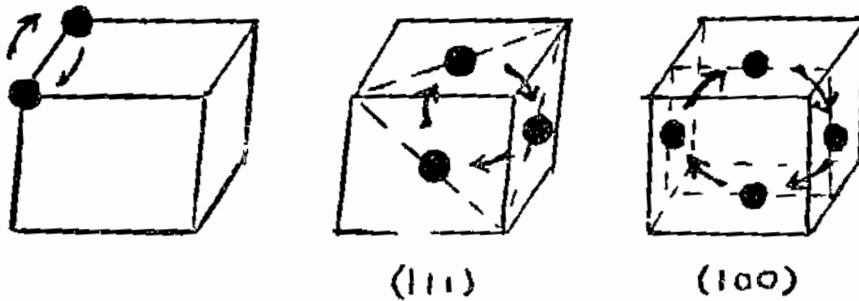
مما سبق يكون احتمال القفزه ويساوى مقلوب متوسط زمن القفزة
 $\frac{1}{\tau}$ هو $\left(\frac{1}{\tau} \right)$

$$\frac{1}{\tau} = P \nu \exp \left(- \frac{E_m}{kT} \right)$$

طرق الانتشار الذري

Mechanism of atomic diffusion.

تحدث عادة وحدة الانتشار unit diffusion act



شكل (١٦ - ٣)

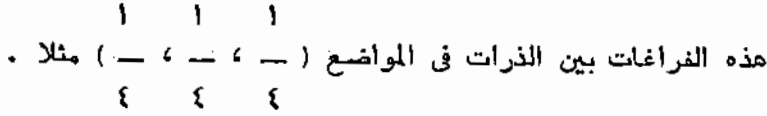
بأحد الطرق الآتية : -

١ - الانتشار التبادلي : Interchange diffusion

يمكن لأي ذرتين متجاورتين أن يتبادلا الأماكن . ويمكن أيضا أن يتم تبادل المواضع بين ثلاث ذرات أو أربعة على شكل تبادل حلقي

٢ - الانتشار التخللي

توجد دائما بين الذرات في اى شبكيه بعض الفراغات تكون مواضعها بين
نقط الشبكيه فمثلا في شبكيه متركزة الوجه التكعيبي b.c.c. توجد



يحدث الانتشار التخللي عندما يكون الحجم الذرى للذرات المنتشرة
صغيرا بالنسبة لحجم ذرات المادة المضيفه . فمثلا في حالة انتشار الكربون في
بلورة حديد يتم الانتشار بهذه الطريقة اذ ان حجم ذرة الكربون هى فقط
٦ر. من حجم ذرة الحديد وهذا يسهل عملية الانتشار التخللي .

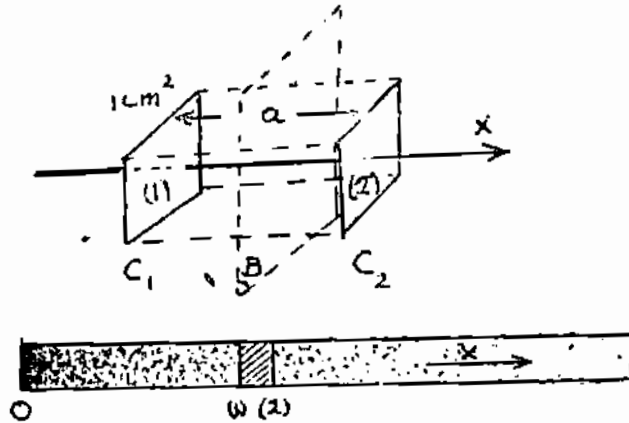
٣ - الانتشار بواسطة الفراغات Vacancy diffusion

توجد الفراغات (وهى نقط الشبكيه الغير مشغوله بذرات) عند
اى درجة حرارة أعلى من الصفر المطلق . ويتم الانتشار هنا بالانتقال
المباشر للذرة من مكانها لتشغل المكان الخالى .

تتوقف طريقة الانتشار في اى مادة على التركيب البلورى لها وكذلك
على نوع الذرات المكونة لها . فمثلا في حالة المواد النقيه يتم الانتشار
الذاتى عادة بواسطة الفراغات . أما في حالة المحاليل solid solutions
الصلبة المكونة من ذرتين A و B فيتوقف نوع الانتشار على طبيعة
المحلول . فاذا كان من نوع المحاليل الصلبة التبادليه substitutional
solution تكون حجوم الذرات A ، B متقاربة كما هو الحال في
النحاس الاصفى Cu Zn ولذلك يسهل الانتشار التبادلى وفي حالة الذرات
صغيرة الحجم يمكن ان يكون الانتشار تخليا interstitial .

القانون الأول :

اعتبر قضيب من سبيكة يتغير فيه بانتظام تركيز نوع معين من الذرات A ، مثلاً في اتجاه طوله ، ومساحة مقطعه الوحده .



شكل (١٦ - ٤)

نفرض مستويين (١) ، (٢) عموديين على اتجاه الانتشار يكون تركيز الذرات من نوع A عندهما $(C_1 > C_2)$ ونفرض مستوى B يقع في منتصف المسافة بينهما .

عدد ذرات النوع A في المستوى (١) = $n_1 (A)$

ومعد الذرات من نفس النوع في المستوى (٢) = $n_2 (A)$

في اثناء الانتشار تنقز الذرات من النوع A عابرة المستوى المتوسط B من كل من الجهتين .

∴ ليكن P_{12} ، P_{21} هما الاحتمالان لوحددة الزمن لكى تنفز
 ذرة A المستوى (1) الى المستوى (2) وبالعكس . عدد مرات القفز
 The frequency of jumps من المستوى (1) الى المستوى (2) خلال وحدة
 المساحات في وحدة الزمن = $P_{12} \cdot n_1 (A)$

أيضا تردد القفزات من (2) الى (1) = $P_{21} \cdot n_2 (A)$

إذا كان F هو التدفق الفعلى net flow لكل سم² في الثانية

$$\therefore F = P_{12} \cdot n_1 - P_{21} \cdot n_2$$

وتتوقف قيم P_{12} ، P_{21} عادة على تركيز الذرات A على جانبي المستوى
 الذى يتم التدفق خلاله . فإذا اعتبرنا التدفق في نقطة ما داخل البلورة يمكن
 اعتبار ان $P_{12} = P_{21} = P$ أى أن احتمال القفزه واحد في أى الاتجاهين .
 ويكون التدفق في الاتجاه السينى هو

$$\therefore F_x = P (n_1 - n_2)$$

إذا كانت a هى المسافة بين المستويين (1) ، (2) وان التغير في التركيز
 بينهما هو $dc = n_1 - n_2$ يكون ميل التركيز هو
 dc/dx concentration gradient

$$n_1 - n_2 = \frac{dc}{dx} \cdot a$$

وبتعريف C بأنها تركيز الذرات من نوع A في وحدة الحجم ، يكون
 التدفق للحجم $a \times l$ سم² هو

$$\therefore F = - P (n_1 - n_2) \cdot a \times l$$

وقد وضعنا اشارة سالبه لان التركيز يتغير بالنقصان في اتجاه تزايد x .

$$\therefore F = - P a^2 \frac{dc}{dx} = - D \frac{dc}{dx}$$

ويسمى F بتيار الانتشار كما يطلق على Pa^2 معامل الانتشار ويعطى الرمز D ووحداته سم²/ثانيه

وهذا هو قانون فيك الأول للانتشار ويوضع عادة على صورة متجهات :

$$\vec{F} = - \vec{D} \text{ grad } \vec{C}$$

وفي حالة المواد التي ليس لها خواص اتجاهيه isotropic يكون معامل الانتشار D يتوقف على اتجاه ميل التركيز ويساوى مربع مسافة الانتشار x مقسوما على زمن الانتشار $D = x^2/t$ ولكن بالنسبة للمواد التي تظهر تغيرا في خواصها في الاتجاهات المختلفة anisotropic نجد أن معامل الانتشار يأخذ قيما مختلفة في الاتجاهات المختلفة tensor quantity

ويتوقف D على درجة الحرارة تبعا للعلاقة $D = D_0 e^{-E/kT}$ حيث E طاقة التنشيط للانتشار ، k ثابت بولتزمان

قانون الانتشار الثانى لفيك Fick's second diffusion law

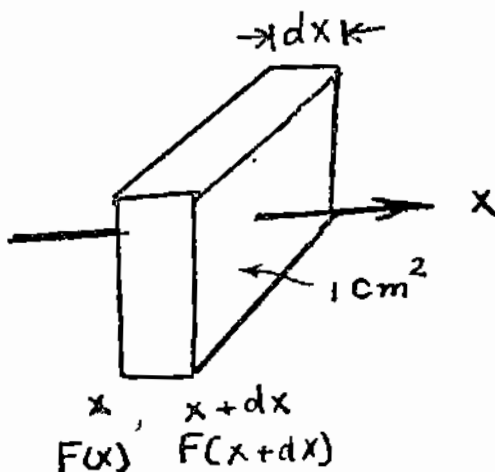
ينطبق القانون الاول فقط في حالة الانتشار عندما يكون هناك ميل تركيزى ثابت اثناء الانتشار أى حالة التدفق المنتظم steady state flow

ولكن عند حدوث الانتشار في الحقيقه تتغير مع الزمن قيمة التركيز عند أى نقطه داخل المادة .

ويعالج القانون الثانى موضوع ادخال الزمن كمتغير فى معادلة الانتشار.
 نعتبر منشورا مساحة الوجه فيه 1 سم² وسمكه dx ثم نعتبر الانتشار فى الاتجاه
 السينى فقط الى داخل المنشور الواقع بين النقطتين x + dx ، x يكون
 تيار التدفق الفعلى هو الفرق بين تيارى التدفق من الجهتين أى أن

$$(F) - (F)$$

$$x \quad x + dx$$



شكل (١٦ - ٥)

$$= D \left[\left(\frac{dc}{dx} \right)_{x+dx} - \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x} \right]$$

$$= D \frac{d^2c}{dx^2} dx + \dots$$

بقسم طرفى المعادلة على حجم المنشور وهو 1 dx تكون كمية

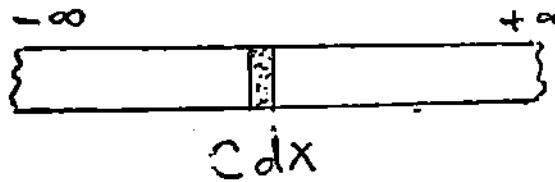
المادة المنتشرة في وحدة الحجم عند النقطة x في لحظة ما هي

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}$$

عندما يكون الانتشار في جميع الاتجاهات داخل المادة تضاف حدودا تمثل الانتشار في الاتجاهين z و y

$$\begin{aligned} \therefore \frac{dC}{dt} &= D \left[\frac{d^2C}{dx^2} + \frac{d^2C}{dy^2} + \frac{d^2C}{dz^2} \right] \\ &= D \nabla^2 C \end{aligned}$$

حيه هو معامل تشغيل لابلاس Laplace's operator ويلاحظ هنا ان كمية المادة الكلية التي تنتشر تظل دون تغيير مع الزمن
The diffusing material is always conserved.



شكل (١٦ - ٦)

فاذا كان التركيز عند النقطة x, y, z داخل البلورة هو $C(x, y, z)$ فان كمية المادة المنتشرة داخل حجم صغير $dx dy dz$ في هذا المكان هو

$$C dx dy dz$$

ويكون

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} C \, dx \, dy \, dz = S$$

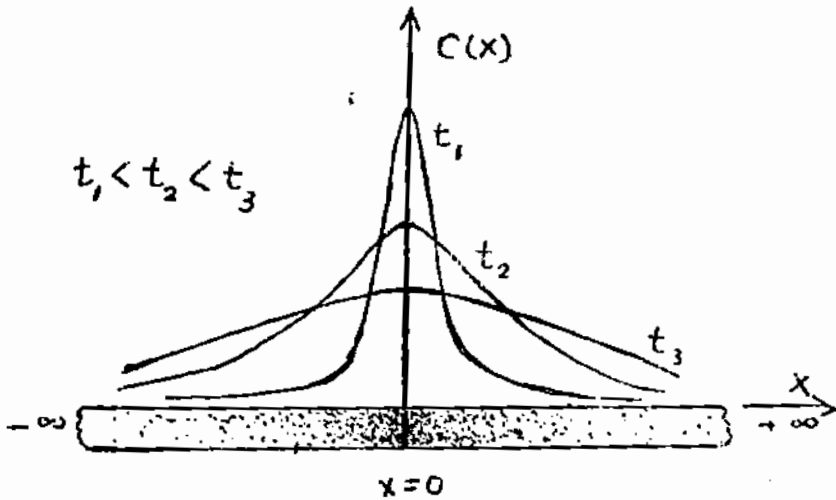
حيث S هو مقدار ثابت عبارة عن كمية المادة المنتشرة .

حل معادلة الانتشار في بعد واحد

1 - D solution of the diffusion equation.

نفرض اننا ادخلنا في مادة نقيه على شكل قضيب كمية S من مادة منتشرة ونفرض انها وضعت على مقطع القضيب

(الذى مساحته الوحده) عند نقطه $X = 0$ اى عند مركز الاحداثيات في اللحظة $t = 0$ وان القضيب يمتد في الاتجاه السيني من $-\infty$ الى ∞



شكل (١٦ - ٧)

عند $t = 0$

(بدء الزمن) يكون التركيز للذرات المنتشرة صفريا في كل مكان داخل القضيب
بمعدا عند $x = 0$ حيث يكون التركيز C لانتهائيا

وبما ان كمية المادة المنتشرة محدوده داخل القضيب

$$\int_{-\infty}^{\infty} C \, dx = S \quad \text{-----} \quad (1)$$

وتظل قيمة هذا التكامل محدوده دائما حتى عند الزمن $t = 0$
معادلة الانتشار هي

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2} \quad \text{-----} \quad (2)$$

وجد بالتجربة في معظم حالات الانتشار التي درست ان المتغيرات
 x ، t تدخل دائما في العلاقة المستنتجة على شكل دالة اسية من النوع

$$\exp \left(- \frac{\lambda x^2}{t} \right)$$

حيث λ مقدار ثابت وعلى هذا الاساس يكون الحل المقترح للمعادلة
التفاضلية trial solution هو

$$C = f(x) \cdot h(t) \cdot \exp \left(- \lambda \frac{x^2}{t} \right) \quad \text{-----} \quad (3)$$

ويقتضى الحل ان يكون التركيز C دائما محدودا في كل مكان وكذلك

عند $x = 0$ ما عدا عند ابتداء الزمن $t = 0$

إذا كان الحل المقترح صحيحا فإنه يجب أن يحقق المعادلة التفاضلية (2)

$$\left(\frac{d^2 c}{d x^2} \right)_t \quad \text{وكذلك} \quad \left(\frac{d c}{d t} \right)_x$$

لذلك بالتفاضل والتعويض نوجد

ثم بحل المعادلة نجد أن :-

$$\left(\frac{d c}{d t} \right)_x = f(x) \left[h(t) e^{-\lambda x^2/t} \frac{\lambda x^2}{t^2} \right. \\ \left. + e^{-\lambda x^2/t} \cdot h'(t) \right]$$

$$= f(x) h(t) e^{-\lambda x^2/t} \left(\frac{\lambda x^2}{t^2} + \frac{h'(t)}{h(t)} \right) \dots (4)$$

$$\left(\frac{d c}{d x} \right)_t = h(t) \left(f(x) e^{-\lambda x^2/t} \cdot \frac{2 \lambda x}{t} \right. \\ \left. + e^{-\lambda x^2/t} \cdot f'(x) \right)$$

نفرض هنا $f(x)$ مقدار ثابت محدود تكون المشتقة $f'(x)$ تساوى صفرا فيحذف الحد الثاني من المعادلة السابقة ثم نفاضل مرة ثانية بالنسبة الى x ($f'(x) \neq \infty$ ، $f(x) \neq 0$)

$$\left(\frac{d^2 c}{dx^2}\right)_t = h(t) \left(f(x) - \frac{2\lambda}{t} \left(e^{-\lambda x^2/t} + x e^{-\lambda x^2/t} - \frac{2\lambda x}{t} \right) \right)$$

$$= h(t) f(x) e^{-\lambda x^2/t} - \frac{2\lambda}{t} \left(1 - \frac{2\lambda x^2}{t} \right)$$

$$\therefore D \left(\frac{d^2 c}{dx^2} \right)_t = - D h(t) f(x) e^{-\lambda x^2/t} - \frac{2\lambda}{t} \left(1 - \frac{2\lambda x^2}{t} \right) \quad \text{----- (5)}$$

المعادلتين (5) ، (6) يجب أن يكونا متطابقتين إذا كان الحل المقترح صحيحا . وشرط ذلك هو أن تتحقق المعادلة :

$$- D \frac{2\lambda}{t} \left(1 - \frac{2\lambda x^2}{t} \right) = \frac{\lambda x^2}{t^2} + \frac{h'(t)}{h(t)} \quad \text{--- (6)}$$

تتحقق هذه المعادلة فقط إذا كان :

$$h(t) = \frac{1}{\sqrt{t}}$$

$$\lambda = \frac{1}{4D}$$

الطرف الايمن من المعادلة يصبح باستخدام

$$\langle h'(t) = - \frac{1}{2t^{3/2}} \rangle$$

$$\frac{\lambda x^2}{t^2} - \frac{t^{1/2}}{2t^{3/2}} = \frac{\lambda x^2}{t^2} - \frac{1}{2t}$$

والطرف الايسر يصبح :-

$$\begin{aligned} - \frac{1}{4\lambda} \cdot \frac{2\lambda}{t} + \frac{1}{4\lambda} \cdot \frac{2\lambda}{t} \cdot \frac{2\lambda x^2}{t} \\ = \frac{\lambda x^2}{t^2} - \frac{1}{2t} \end{aligned}$$

أى إن المعادلة (6) تكون صحيحة تحت الشروط الآتية :-

$$f(x) = \text{constant} \neq$$

$$h(t) = \frac{1}{\sqrt{t}}$$

$$\lambda = \frac{1}{4D}$$

ويكون حل معادلة الانتشار التفاضلية هو

$$C = \frac{\alpha}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad \dots (7)$$

هذه المعادلة متماثلة على جانبي $x = 0$ ويمكن تعيين قيمة الثابت α باستخدام المعادلة (1)

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} C \, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha}{\sqrt{t}} e^{-x^2/t} \, dx$$

وبوضع $\xi^2 = \frac{x^2}{4Dt}$ وبمعرفة ان التكامل

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} \, dx = \sqrt{\pi}$$

نحصل على :

$$d\xi = \frac{dx}{(4Dt)^{1/2}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha}{\sqrt{t}} e^{-\xi^2} \, d\xi \cdot \sqrt{4Dt} = S$$

$$\therefore S = 2\alpha \sqrt{D} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi \quad d = 2\alpha \sqrt{\pi D}$$

$$\therefore \alpha = \frac{S}{2 \sqrt{\pi D}}$$

ويكون الحل الكامل لمعادلة الانتشار في بعد واحد هو :

$$C = \frac{S}{2 \sqrt{\pi D t}} \exp - \frac{x^2}{4 D t}$$

عند رسم العلاقة البيانية بين التركيز C والمسافة x بعد ازمته مختلفة t من واقع الحل السابق نجد منحنيات تتطابق الى حد كبير مع تلك التي نحصل عليها بالتجربة مما يحقق صحة الفروض والنتائج الرياضية السابقة .

الحيود عن قوانين فيك :

لايصح تطبيق قوانين الانتشار لفيك في بعض الحالات الاتية :

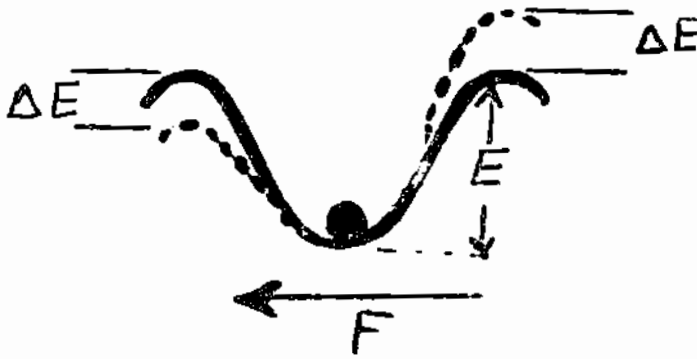
١ — عند انتشار ذرات الكربون في فلز يحدث ان تتحد كيميائيا ذرات الكربون مع ذرات الفلز محدثة كربيدات

Chemical trapping to form carbides

ومن البديهي أن ذرات الكربون التالية سيكون انتشارها في كربيد الفلز وليس في الفلز النقي .

٢ - عندما تكون الجزيئات المنتشرة لها شحنات اى عبارة عن ايونات فان وجود اى مجال كهربائى وقت حدوث الانتشار يعوق او يسارع من عملية الانتشار حسب نوع شحنة الجزيء « polarity »

نفرض مجال قوة F يؤثر على المادة اثناء عملية الانتشار وان اتجاه القوة F فى اتجاه الانتشار . يتوفر لكل ايون منتشر فى اتجاه القوة كمية من الطاقة $\Delta E = \frac{1}{2} F a$ حيث a هى المسافة التى يقطعها الايون فى وحدة عملية الانتشار . unit diffusion distance . بسبب ذلك نقصا ظاهريا فى ارتفاع حاجز الطاقة فى اتجاه الانتشار بمقدار ΔE بينما يزداد ارتفاع هذا الحاجز فى الاتجاه المضاد بنفس المقدار ΔE



شكل (١٦ - ٨)

اذا كانت E هى طاقة تنشيط الانتشار اى ارتفاع حاجز الطاقة activation energy for diffusion واذا كان ν هو التردد الذرى ، يكون درجة احتمال الانتشار للأمام .
Probability of diffusion in forward direction

$$= \nu \exp - (E - \Delta E) / kT$$

واحتمال الانتشار في الاتجاه العكسي

$$= v \exp - (E + \Delta E) / kT$$

ويكون الانتشار الفعلى في الاتجاه الامامى

$$= v \exp - E/kT \left[e^{\Delta E/kT} - e^{-\Delta E/kT} \right]$$

$$= v \exp E/kT \cdot 2 \sinh \frac{\Delta E}{kT}$$

لكن اذا كانت ΔE صغيره ، اى اذا كانت F صغيرة يكون

$$\Delta E = \frac{1}{2} Fa \quad \text{فتصبح} \quad \sinh \Theta = \Theta$$

يصبح معدل الانتشار مساويا :

$$= v e^{-E/kT} \cdot 2 \times \frac{1}{2} Fa/kT$$

$$= v \cdot e^{-E/kT} \cdot \frac{Fa}{kT}$$

في حالة اذا كان المؤثر هو مجال كهربائى E تكون القوة المؤثرة

على الايون هي

$$F = e E$$

٣ - عندما تنتشر ايونات ثنائية الشحنة في بلورات احادية التاين

مثلا انتشار ايونات الرصاص Pb^{2+} او الكاديوم Cd^{2+} في بلورات $Ag Br$ لا يمكن أن يحل ايون ثنائى محل ايون احدى الشحنة الا

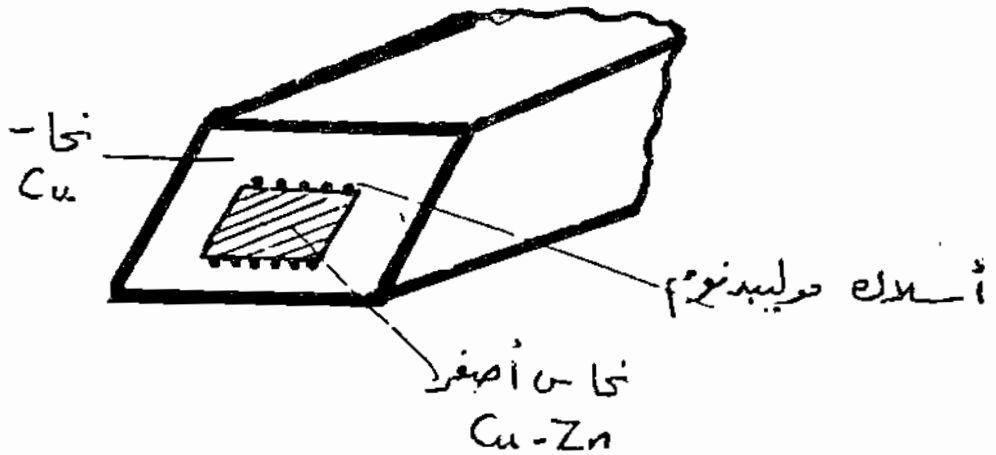
إذا صاحب ذلك خلق فراغ مشحون vacancy حتى تحتفظ البلورة بتعادلها الكهربى الداخلى .

وبذلك يكون انتشار الايونات الثنائية فى البلورات احادية التآين مصحوبا بانتشار الفراغات أيضا ($Cd^{2+} + hole$) ولذلك لا يصح تطبيق قانون فيك فى هذه الحالة

اثر كيركندال : Kirkendall effect

اجرى كيركندال تجريبه توضح الفرق بين الانتشار بواسطة التبادل والانتشار بالفراغات او الذرات البينيه .

نفرض أن الشبيكه تتكون من اطار من الخلايا تنتقل وتتفزع الذرات بداخله اثناء عملية الانتشار .



شكل (١٦ - ٩)

لا يحدث أى تغير فى توزيع الذرات بالنسبة للاطار الشبيكى عند حدوث انتشار تبادلى . ولكن لا يكون الامر كذلك فى حالة الانتشار الفراغى او

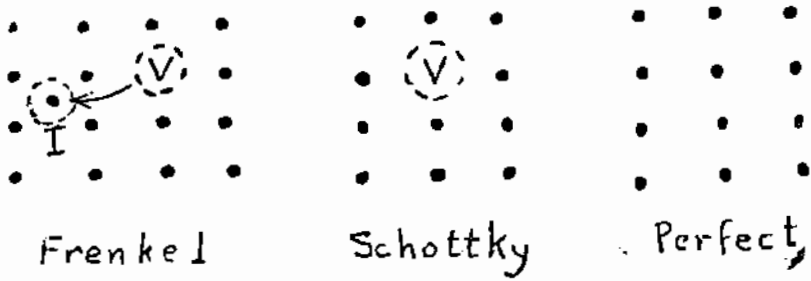
بالذرات البينية حيث تراح بعض الذرات بالنسبة للاطار الشبكي كأن يكون هناك مثلا تيارا من الفراغات من جانب الى آخر عند وجود ميل تركيزي لهذه الفراغات ، او أن يكون هناك امكانية خلق أو امتصاص لهذه الفراغات داخليا على انخلاع حدى أو سطح حبيبي .

وضع كيركندال في تجربته اسلاك من الموليبديوم عند السطح الفاصل بين سبيكه من النحاس والزنك (النحاس الاصفر) ونحاس نقي . وقد اختير الموليبديوم بسبب انعدام تقريبا انتشارا ذراته وبذلك يمكن اعتبار موضع اسلاك الموليبديوم كعلامات ثابتة في المادة تؤخذ حركة ذراتها نسبة اليها .

عند التسخين لدرجات حرارة مرتفعة تسمح بانتشار الذرات وجد ان العلامات تتحرك الى الداخل من جميع الجهات مما يدل على أن ذرات الزنك تتحرك الى الخارج جهة النحاس النقي أسرع من ذرات النحاس في نفس الاتجاه فاذا كان الانتشار بطريقة التبادل المباشر للذرات فان معاملات الانتشار لكل من النحاس والزنك تتساوى ولكن هذا لا يحدث . لهذا فان المعقول أن يكون الانتشار بواسطة الفراغات كما ان تبادل ذرة الزنك مع الفراغ يكون أسهل من تبادل ذرة النحاس مع الفراغ ولذلك يكون انتشار الزنك الى الخارج أسرع من انتشار النحاس وينتج عن ذلك نقص عدد ذرات الزنك بالداخل في سبيكة النحاس زنك فتتكشف وتقترب اسلاك الموليبديوم لذلك من بعضها كما اثبتت التجربة . ويلاحظ هنا أن مصدر الفراغات وكذلك أماكن اختفائها يوجد داخل المادة عند الاتخالات الحدية وكذلك عند السطوح الحبيبية .

الإخطاء النقطيه في الشبيكه POINT DEFECTS

اذا تركت ذره مكانها شاغرا في الشبيكه تكونت مايسمى بالفراغه
• vacancy



الاضغاء النقطية في الشبيكة

شكل (١٦ - ١٠)

الاتزان الحرارى لعدد الفراغات في الشبيكة

6equilibrium concentration of vacancies.

توجد دائما الفراغات باعداد كبيرة في البلورات في حالة اتزان ديناميكي حرارى ويزداد العدد كثيرا كلما ارتفعت درجة الحرارة .

لحساب عدد الفراغات عند درجة حرارة $T^{\circ}K$ في بلورة ما نفرض ان هناك عدد N موضع للذرات في البلورة في حالتها التامة .

N atomic sites

نفرض اننا ادخلنا عدد n فراغات في هذه البلورة . يتغير تبعا لذلك كل من الطاقة الداخلية والانتروبيا .

نحصل على وضع الاستقرار الحرارى بايجاد الطاقة الحرة F free energy ثم نوجد اقل قيمة لها .
minimize the free energy

نفرض ان الطاقة المصاحبه لكل فراغه هي ΔE وان الزيادة في الانتروبيا نتيجة لادخالها في الشبيكة هو ΔS

عندما نمزج عدد n فراغات بعدد N ذرات في الشبيكة فان عدد الطرق
الممكنة لهذا التوزيع هو

$$\frac{N!}{(N-n)! n!}$$

ويكون احتمال الحصول على أي توزيع من هذه التوزيعات هو انتروبيا
التركيب **Configurational entropy** التركيب
او انتروبيا المزج ويساوي

$$p = k \log \frac{N!}{e (N-n)! n!}$$

اذا كان تركيز الفراغات في الشبيكة هو

$$C = \frac{n}{N}$$

وباستخدام تقريب ستيرلنج

$$\log N! = N \log N - N$$

نحصل على انتروبيا المزج

$$= - N k (c \log C - \frac{1}{1-c} \log \frac{1}{1-c})$$

الزيادة في الانتروبيا الذاتية **intrinsic entropy** نتيجة لادخال عدد n
فراغات هو $n \Delta S$

∴ التغير الكلى في الإنتروبيا بإدخال n فراغه هو

$$n \Delta S - Nk (c \log c - 1 - c \log 1 - c)$$

$$F = U - TS \quad \text{لكن الطاقة الحرة :}$$

∴ التغير في الطاقة الحرة للبلورة ويساوى الطاقة الحرة للفراغات

$$= N \Delta E - T [n \Delta S - Nk (c \log c - 1 - c \log 1 - c)]$$

بمفاضلة المقدار السابق بالنسبة لعدد الفراغات n ثم بمساواة الناتج بالصفر نحصل على وضع الاتزان الحرارى

$$\therefore \Delta E - T \Delta S + Tk \log \frac{c}{1-c} = 0$$

$$\frac{c}{1-c} = \exp \left(\frac{\Delta E - T \Delta S}{kT} \right)$$

$$1 = 1 - c \quad \therefore \quad \text{إذا كانت } c \text{ صغيره}$$

$$\therefore c = \exp \frac{\Delta S}{k} \cdot \exp \frac{-\Delta E}{kT}$$

تعطى المعادلة السابقة عدد الفراغات في حالة الاتزان الحرارى بدلالة طاقة التكوين ΔE للفراغه الواحده والتي تكتب على الصورة E_f

حساب قيمة $e\Delta S/k$

نستخدم قوانين الديناميكا الحرارية .

التغير في الإنتروبيا لمجموعة هو

$$\Delta S = \int_0^T \frac{C_v}{T} dT$$

$$= \int_0^T \frac{1}{T} \left(\frac{dE}{dT} \right)_v dT = \frac{E}{T} + \int_0^T \frac{E}{T^2} dT$$

باستخدام نظرية اينشتين للطاقة الذرية في المادة

$$E = 3 kT \frac{x}{e^x - 1}$$

حيث

$$x = \frac{h\nu}{kT}$$

ν هو التردد الذري نحصل على

$$\frac{\Delta S}{3k} = \frac{x}{e^x - 1} + x - \log(e^x - 1)$$

عندما تكون $x \ll 1$ يمكن تقريب المعادلة السابقة لتصبح

$$\frac{\Delta S}{3k} = -\log x = -\log \frac{h\nu}{kT}$$

$$\Delta S = -3k \log h\nu/kT$$

لتطبيق ماسبق على حالة فراغه نفرض أن هناك عدد p جيران لها
ولذلك فاننا نسقط العدو 3 من المعادلة السابقة والذي يدل أصلا على الثلاث
درجات حريه x, y, z ونستبدل هذا العدد بالمتدار p وهو
عدد التناسق .

أيضا عند ادخال فراغه في الشبيكة نجد أن التردد الذرى للذرات المحيطة
بها يتغير من ν الى ν^1 وبذلك يتغير الانتروبيا بالمتدار

$$\begin{aligned} & -pk \log \frac{h\nu^1}{kT} = \left(-pk \log \frac{h\nu}{kT} \right) \\ & = -pk \log \frac{\nu}{\nu^1} \end{aligned}$$

ولكن تبعا لنظرية الحرارة الذرية يمكن تعريف ثابت جرونيزن

Gruneisen's constant

$$\gamma = -\frac{d \log \nu}{d \log V} = \frac{3 V \alpha}{C K \nu T}$$

حيث V هو الحجم الذري (atomic volume)

α معامل التمدد الطولي

$K T$ معامل الانضغاط الايسوثيرمالي (ثابت الدرجة)

يصبح بذلك التغير في الانتروپيا نتيجة ادخال الفراغه هو :

$$\Delta S = p k \log \frac{v}{v^1} = p k \int_v^{v^1} - \frac{d v}{v}$$

$$= - p k \frac{\delta v}{v}$$

لكن من ثابت جرونيزن

$$\gamma = - \frac{\delta v/v}{\delta V/V} = - \frac{V}{v} \cdot \frac{\delta v}{\delta V}$$

وبالتعويض

$$\therefore - \frac{\delta v}{v} = \gamma \frac{\delta V}{V}$$

$$\Delta S = p k \gamma \frac{\delta V}{V}$$

عند ادخال فراغه يتغير الحجم النسبي محليا بالمقدار

$$\frac{1}{p} = \frac{p+1}{p} - 1 = 1 - \frac{\text{عدد الذرات قبل ادخالها}}{\text{عدد الذرات بعدها}}$$

$$\therefore \frac{\delta V}{V} = \frac{1}{p}$$

$$\Delta S = pk \gamma \cdot \frac{1}{p} = k \gamma$$

ويصبح بذلك عدد الفراغات التي تتزن حراريا عند درجة $T^{\circ}K$ هي

$$C = e^{\gamma} \cdot e^{-Ef/kT}$$

وبالنسبة للمواد المعتادة نجد ان ثابت جرونيزن

$$e^{\gamma} = 1 \quad \gamma = 0.5$$

ليصبح تركيز الفراغات عند الاتزان هو

$$C = \exp - (Ef/kT)$$

فاذا علمنا أن طاقته التكوين Ef للفراغه تساوى حوالى 1 إلكترون فولت للمواد المعتادة كالنحاس نجد ان تركيز الفراغات عند درجة 1000 كلفن تقريبا أى بالقرب من نقطة الانصهار يصبح 10^{-4} تقريبا .

تعيين طاقة التكوين E_f للفراغات عمليا :

نختار عادة احد القياسات الفيزيائية الحساسة للتغيرات التركيبية الداخلية Structure sensitive physical property P عند التبريد السريع لبلوره ما من درجة حراره مرتفعه الى اخرى منخفضه يتجمد بداخلها عدد كبير من الفراغات التي كانت في حالة اتزان ديناميكي حرارى عند الدرجة المرتفعه . وتتأثر تبعا لذلك الخاصية الفيزيائية تحت الاختبار . فاذا فرضنا أن التغير الناتج في هذه الخاصية يرتبط مباشرة بعدد الفراغات المجمدة في الشبيكه نتيجة التبريد الفجائى Quenching فان

$$\Delta P = A \exp (- E_f/kT)$$

وبالتالى بدراسة تغير P مع درجة الحرار T ورسم العلاقة بين $\ln \Delta P$ مع $1/T$ نحصل على خط مستقيم يعطى ميله المقدار (E_f/k)

ويؤخذ عادة تغير المقاومة الكهريه مع عدد الفراغات اذ انها حساسة لذلك كما يمكن قياسها بدقة كبيره في درجات الحراره المختلفه .

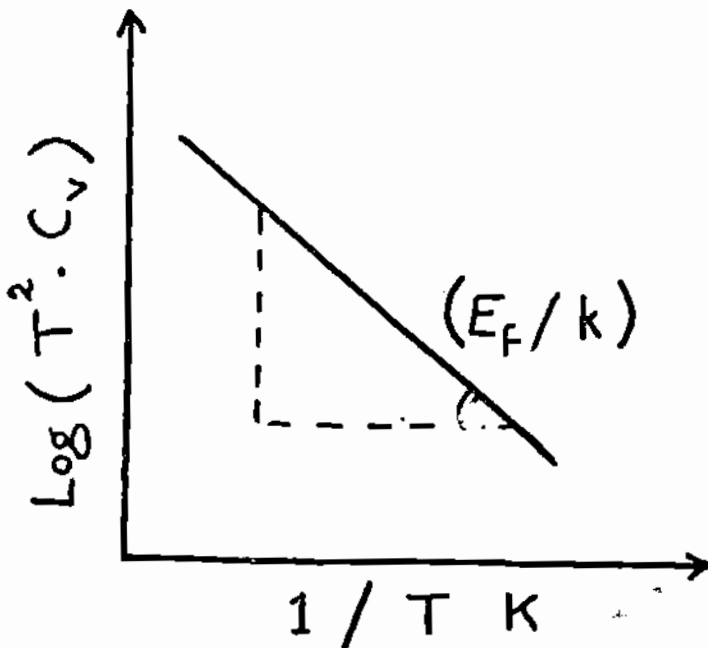
تأثير الفراغات على الحرارة الذريه :

اذا كانت طاقة تكوين الفراغه هو E_f تكون كمية الطاقه التي تكتسبها البلوره باذخال فراغه واحده هي

$$E_f \exp (- E_f/kT)$$

بمفاضلة المقدار السابق بالنسبة لدرجة الحرارة نحصل على الحراره الذرية الاضافية نتيجة لادخال الفراغه

$$\therefore C_v = \frac{E_f^2}{kT^2} \exp(-E_f/kT)$$



شكل (١٦ - ١١)

بادخال عدد معقول من الفراغات في الشبيكه ثم بقياس تغير الحراره
الذرية ورسم $\log(T^2 \cdot C_v)$ مع $1/T$ نحصل على خط مستقيم
ميله E_f/k