

## ریزساختارها و نقص های بلوری

با شناختی که نسبت به ساختار مواد پیدا کرده‌اید، ممکن است گمان کنید موادی که ما به صورت توده‌ای در اطراف خود می‌بینیم، از گسترده‌تر شدن نظم ساختاری اولیه به وجود آمده‌اند. به عبارت دیگر، ممکن است تصور شود که مواد توده‌ای، شکل گسترش یافته ساختار اولیه است و بنابراین تمامی خواص و رفتار ساختار اولیه را دارا خواهد بود. این تصور با مشاهدات رفتاری مواد متفاوت است. در این مقاله، در مورد عدم یکپارچگی نظم شبکه بلوری در موادی که به صورت توده‌ای در اطرافمان وجود دارند، مفصلاً صحبت می‌کنیم. پس از این مقدمه مختصر - که مروری بر بحث ریزساختار و اهمیت آن در تعیین خواص مواد بود - این پرسش جدی مطرح می‌شود که آیا نظم اتم‌ها و یون‌ها در هر دانه - که براساس ساختار ماده شکل می‌گیرد - نظمی کامل و بدون نقص است یا این که ممکن است در هر کدام از این دانه‌ها نیز کاستی‌هایی وجود داشته باشد؟!

### ۱- ریزساختار چیست؟

با شناختی که نسبت به ساختار مواد پیدا کرده‌اید، ممکن است گمان کنید موادی که ما به صورت توده‌ای در اطراف خود می‌بینیم از گسترده‌تر شدن نظم ساختاری اولیه به وجود آمده‌اند. به عبارت دیگر، ممکن است تصور شود که مواد توده‌ای، شکل گسترش یافته ساختار اولیه است و بنابراین تمامی خواص و رفتار ساختار اولیه را دارا خواهد بود. این تصور با مشاهدات رفتاری مواد متفاوت است. به عنوان مثال، در ساختار گرافیت ما انتظار داریم که استحکام در راستاهای مختلف متفاوت باشد، زیرا ساختار اولیه در جهت صفحات لانه زنبوری دارای استحکام بالا و در جهت عمود بر صفحات دارای استحکام کمی است. بنابراین گرافیت فقط در برخی جهات خاص می‌بایست "قابلیت حرکت لایه‌ها روی یکدیگر" را داشته باشد. می‌دانیم که از گرافیت به عنوان ماده اصلی مغز مداد استفاده می‌شود و اثری که از مداد روی کاغذ باقی می‌ماند، در حقیقت لایه‌های نازک گرافیت است که با مالش نوک مداد روی کاغذ، از سطح آن کنده شده و روی کاغذ می‌چسبد. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، لایه‌های گرافیت به دلیل پیوند ضعیف ثانویه امکان لغزش و حتی جدا شدن از یکدیگر را دارند. حالا سؤال این جاست که اگر توده گرافیت گسترش همان ساختار اولیه گرافیت باشد، باید مداد تنها در یک جهت خاص قابلیت نوشتن داشته باشد زیرا ساختار گرافیت تنها لغزیدن لایه‌ها روی هم و کنده شدن آن‌ها از توده و چسبیدنشان به سطح کاغذ را در جهت خاصی میسر می‌سازد و در غیر از آن جهات خاص، به دلیل وجود پیوندهای قوی درون لایه‌ها، امکان کنده شدن وجود نخواهد داشت. این تعبیر به آن معناست که مداد تنها در برخی جهات خاص می‌نویسد و در دیگر جهات مداد نخواهد نوشت و این تصور با تجربه هر روزه ما از به کارگیری مداد، متفاوت و متناقض است زیرا به تجربه دریافته‌ایم که مداد در تمامی جهات می‌نویسد. ما مداد را در هر زاویه و هر جهتی نسبت به کاغذ حرکت دهیم، خواهد نوشت. پس دلیل این تناقض چیست؟ آیا ساختار گرافیت آن‌گونه که گمان می‌کنیم نیست؟ یا این که توده گرافیت چیزی غیر از گسترش یکنواخت و هماهنگ ساختار گرافیت است؟



شکل ۱- طرحی ساده از ریزساختار ایده آل گرافیت



شکل ۲- طرحی ساده از ریزساختار واقعی گرافیت

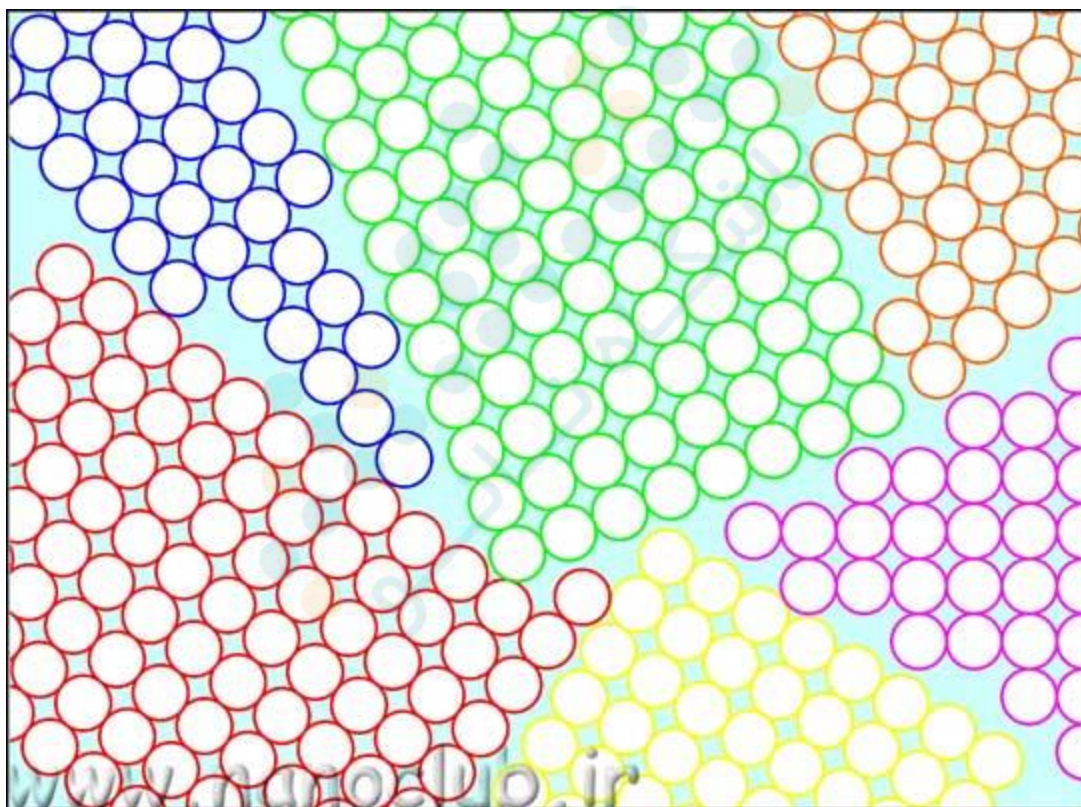
برای درک درست از رفتار توده‌ای مواد لازم است که با ریزساختار آن‌ها آشنا شویم. با بررسی میکروسکوپی گرافیت درمی‌یابیم که توده گرافیت یکپارچه نیست، بلکه این توده متشکل از دانه‌های بسیاری است که هر یک به صورت مستقل و جدا از یکدیگر درون خود دارای ساختار گرافیت هستند. به عبارت دیگر، توده گرافیت را می‌توان اجتماع بی‌نظمی از بخش‌هایی که هر یک دارای ساختار گرافیت هستند، دانست.

تفاوت این نوع ریزساختار از نوعی که پیش‌تر تصور می‌کردیم، یعنی یک توده گسترده از ساختار گرافیت، در دامنه نظم آن‌ها است. در تصور اول، ما توده گرافیت را یک ساختار یکپارچه و منظم از ساختار گرافیت که در تمام توده گسترش یافته می‌دانستیم، در این حالت نظم حاکم بر ساختار، یک نظم با دامنه بلند که تمام توده را می‌پوشاند در نظر گرفته می‌شود، اما در عمل نظم ساختار گرافیت به صورت محلی و با دامنه‌های کوتاه مشاهده می‌شود. این بی‌نظمی در قرار گرفتن توده‌های دارای ساختار گرافیت باعث می‌شود تنوع

و گوناگونی فراوانی در بخش‌های گرافیت که هر یک زاویه و جهت خاصی دارند، وجود داشته باشد. بنابراین همیشه بخش‌هایی که زاویه و جهت مناسب برای حرکت و کنده شدن لایه‌ها را دارند، وجود خواهد داشت و ما بدون نگرانی از جهت و زاویه قرار گرفتن مداد، می‌توانیم از نوشتن آن مطمئن شویم.

## ۲- نقص بلوری چیست؟ قسمت اول

در بخش «ریز ساختار چیست؟» در مورد عدم یکپارچگی نظم شبکه بلوری در موادی که به صورت توده‌ای در اطرافمان وجود دارند، صحبت کردیم و گفتیم که نظم ساختار مواد، تنها در قسمت‌های مستقل و کوچک مشاهده می‌شود که به صورت کاملاً نامنظم در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند و توده ماده را شکل می‌دهند. برای به یاد آوردن این موضوع می‌توانید به شکل ۳ مراجعه کنید:



شکل ۳- طرحی ساده از ریزساختار

همان‌طور که در شکل بالا دیده می‌شود، هر رنگ نشان‌دهنده قسمتی از ماده است که دارای ساختاری منظم است و این نظم در کل توده حفظ نشده است؛ هر یک از این قسمت‌های منظم را «دانه» می‌نامیم.

پس از این مقدمه مختصر- که مروری بر بحث ریزساختار و اهمیت آن در تعیین خواص مواد بود - این پرسش جدی مطرح می‌شود که آیا نظم اتم‌ها و یون‌ها در هر دانه - که بر اساس ساختار ماده شکل می‌گیرد - نظمی کامل و بدون نقص است یا این که ممکن است در هر کدام از این دانه‌ها نیز کاستی‌هایی وجود داشته باشد؟!

در پاسخ باید گفت که: بله! در شبکه بلوری این دانه‌ها هم نقص‌هایی دیده می‌شود!

شاید بخواهید بدانید که نقص بلوری چیست؟

نقص بلوری عبارت است از بی‌نظمی اتم‌ها و یون‌ها در شبکه بلوری مواد. این بی‌نظمی به صورت فقدان اتم‌ها و یون‌ها در محل و موقعیت خود یا به صورت قرار گرفتن اتم‌ها و یون‌ها در مکانی غیر از جایگاه اصلی خود، دیده می‌شود.

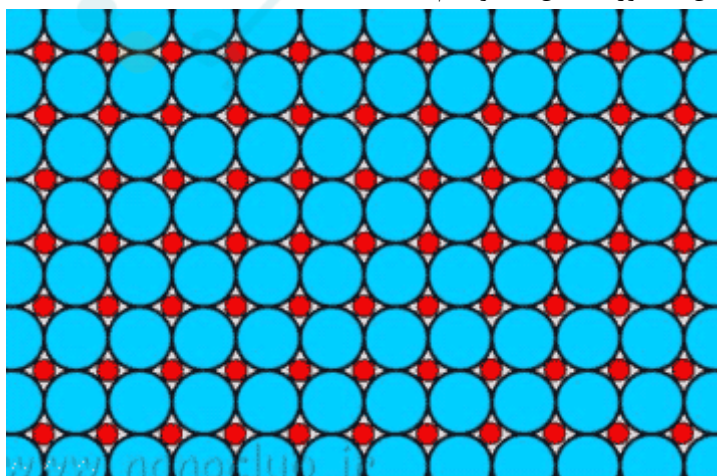
به عبارت ساده‌تر، گاهی اتم‌ها و یون‌ها در جایی که باید باشند، نیستند و در جایی که نباید باشند، دیده می‌شوند.

حال ممکن است این سؤال مطرح شود که مگر ادعا نکردیم در هر دانه (هر کدام از بخش‌های رنگی شکل ۱) یک شبکه بلوری منظم وجود دارد، پس با توجه به اینکه نقص‌های بلوری از نوعی بی‌نظمی در شبکه بلوری حکایت می‌کنند، رابطه نظم موجود در هر دانه با بی‌نظمی حاصل از نقص‌های بلوری چگونه خواهد بود؟ آیا بی‌نظمی ناشی از نقص بلوری، نظم شبکه بلوری دانه را برهم نمی‌زند؟ در پاسخ به پرسش فوق این نکته را باید دانست که نظم موجود در یک دانه نظمی کلی است که تمامی وسعت آن را در بر می‌گیرد، در حالی که بی‌نظمی‌های حاصل از نقص‌های بلوری، جزئی است و در یک محدوده کوچک نظم را از بین می‌برد. بنابراین در یک دانه یک نظم کلی وجود دارد که به موجب عیوب و نقص‌های بلوری، بی‌نظمی‌هایی در برخی از نقاط آن ایجاد شده است. پس این بی‌نظمی‌های جزئی نمی‌تواند ناقض نظم کلی یک دانه شود.

حال برای این که تصور بهتر و دقیق‌تری نسبت به عیب‌ها و کاستی‌های شبکه بلوری مواد پیدا کنید به معرفی برخی از آن‌ها می‌پردازیم.

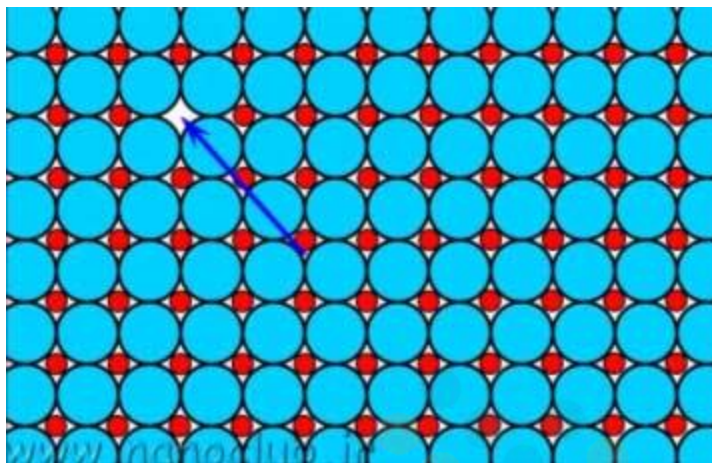
اگر کره‌های قرمز رنگ را به عنوان یون‌های مثبت (کاتیون) و کره‌های آبی رنگ را به عنوان یون‌های منفی (آنیون) فرض کنیم، یک

شبکه بلوری بدون عیب و کامل به صورت شکل ۴ خواهیم داشت:



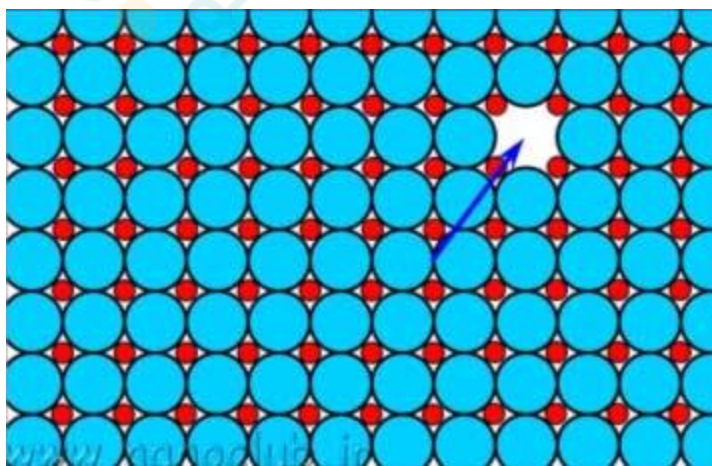
شکل ۴- طرحی ساده از یک شبکه بلوری کامل و بدون نقص

نقص‌های شبکه بلوری بیشتر به صورت خارج شدن یون‌ها از محل خود بروز می‌کنند که در تصاویر زیر می‌توانیم دو نمونه از آن‌ها را مشاهده کنیم؛ این نقص‌ها را اصطلاحاً نقص «جای خالی» می‌نامند.



شکل ۵- طرحی ساده از نقص جای خالی کاتیونی

شکل ۵ نشان‌دهنده عدم وجود یک یون مثبت یا کاتیون در محل خود است. اگر شکل ۵ را شبکه بلوری نمک طعام ( $\text{NaCl}$ ) در نظر بگیریم (به عنوان مثال)، نقص موجود در آن به صورت نبود یک یون مثبت سدیم ( $\text{Na}^+$ ) در جای خود دیده می‌شود، یعنی یکی از یون‌های سدیم در محلی که باید باشد، نیست. این نوع نقص شبکه بلوری که در اثر نبود یون مثبت در جای خود به وجود آمده است، «جای خالی کاتیونی» نامیده می‌شود.



شکل ۶- طرحی ساده از نقص جای خالی آنیونی

شکل ۶ نمایانگر عدم وجود یک یون منفی یا آنیون در جای خود است. اگر شکل ۶ را هم شبکه بلوری نمک طعام (NaCl) در نظر بگیریم، نقص نشان داده شده در آن به معنای نبود یک یون منفی کلر در جای خود است. این نقص شبکه بلوری که حاصل نبود یک یون منفی در مکان خود است، به «جای خالی آنیونی» شهرت دارد.

اکنون با توجه به آشنایی مختصری که با ساده‌ترین نقص شبکه بلوری یعنی نقص جای خالی پیدا کرده‌اید، ممکن است از خود بپرسید که منشأ پیدایش این کاستی‌ها چیست؟ دو شاخه از علم به بررسی امکان و عوامل ایجادکننده این نقص‌ها می‌پردازد که به اختصار آن‌ها را معرفی می‌کنیم:

شاخه اول «علم ترمودینامیک» است که با تحلیل مقتضیات ترمودینامیکی شبکه‌های بلوری، به امکان یا عدم امکان ایجاد چنین نقص‌هایی در آن‌ها می‌پردازد.

علم ترمودینامیک با بررسی فیزیک اتم‌ها و یون‌ها در شبکه‌های بلوری، به ما می‌گوید که شبکه‌های بلوری به صورت ذاتی مایل به داشتن این کاستی‌ها در ساختار خود هستند یا نه؛ زیرا با ایجاد نواقص، انرژی شبکه بلوری کاهش و پایداری آن افزایش می‌یابد. این تفسیر به ما می‌گوید که نقص‌ها به‌طور طبیعی در مواد وجود خواهند داشت. شاخه دوم، «علم کینتیک» است.

علم کینتیک شرایط مورد نیاز برای به‌وجود آمدن چنین نقص‌هایی را بررسی می‌کند. درست است که علم ترمودینامیک امکان اتفاق افتادن این نواقص را مشخص می‌سازد، اما مسلماً برای ایجاد آن‌ها شرایط ویژه‌ای لازم است که باید تأمین شود. علم کینتیک به ما می‌گوید که با ایجاد چه تغییراتی در شرایط می‌توانیم امکان ایجاد این کاستی‌ها را تقویت کرده یا آن را تضعیف کنیم. علم کینتیک با بررسی فرآیند تشکیل نواقص، به شناسایی عوامل تأثیرگذار و میزان اثرگذاری آن‌ها می‌پردازد.

این علم دو عامل را به عنوان عوامل اصلی مؤثر در ایجاد کاستی‌ها معرفی می‌کند که عبارتند از: «دما» و «زمان».

با افزایش دما امکان ایجاد نواقص در شبکه بلوری افزایش می‌یابد، بنابراین در دماهای پایین‌تر شاهد نقص‌های کمتری در شبکه بلوری مواد خواهیم بود.

برای توصیف اثر زمان لازم است کمی بیشتر با فرآیند تشکیل بلور آشنا شویم. در فرآیندهای سنتی ساخت مواد - که به فرآیندهای «ساختن بالا به پایین» شهرت دارد - عموماً تشکیل بلور بر پایه فرآیند انجماد صورت می‌گیرد، به‌صورتی که ماده در حالت مایع - که فاقد نظم بلوری است - سرد می‌شود. با ادامه سرد شدن و نزدیک شدن به دمای انجماد، اتم‌ها و یون‌ها در کنار یکدیگر قرار گرفته و یک شبکه بلوری منظم را شکل می‌دهند. در دماهای بالاتر از نقطه انجماد، اتم‌ها و یون‌ها امکان حرکت و جابه‌جایی دارند، هر چقدر به نقطه انجماد نزدیک‌تر شویم، از این تحرک کاسته می‌شود. زمانی که دما از نقطه انجماد می‌گذرد و کمتر از آن می‌شود، اتم‌ها و یون‌ها تحرک لازم برای جابه‌جایی را از دست داده و بنابراین در محل خود ثابت می‌شوند.

با توصیف بالا از فرآیند انجماد و تشکیل شبکه منظم بلوری، دیدیم که تنها زمان ممکن برای تشکیل بلور زمانی است که دما از حدود بالایی نقطه انجماد به زیر نقطه انجماد می‌رسد. در این زمان اتم‌ها و یون‌ها باید از محل خود جابه‌جا شده و به شکلی منظم

در کنار یکدیگر قرار بگیرند. بدیهی است که این جابه‌جایی به یک حداقل زمانی نیاز دارد و گر نه اتم‌ها و یون‌ها فرصت قرار گرفتن در جای مناسب خود را نمی‌یابند تا تمامی محل‌های لازم برای کامل شدن شبکه بلوری را پر کنند. بنابراین کوتاه شدن زمان انجماد می‌تواند به نقص شبکه بلوری و طولانی شدن آن می‌تواند به شکل‌گیری کامل‌تر شبکه بلوری کمک کند.

اما به راستی چه چیزی این زمان را کنترل می‌کند؟

همان‌طور که پیش‌تر گفتیم، این زمان چیزی به جز فاصله تغییر دما از دمای بالای نقطه انجماد به دمایی پایین‌تر از این نقطه نیست. بنابراین عاملی که این زمان را کوتاه یا طولانی می‌کند، «سرعت تغییر دما» است، یعنی این‌که اگر ما ماده را از حالت مایع به آهستگی سرد کنیم، زمان بیشتری طول خواهد کشید تا به دمای پایین‌تر از نقطه انجماد برسیم، بنابراین اتم‌ها و یون‌ها این فرصت را خواهند یافت که در محل مناسب خود قرار بگیرند و تمامی موقعیت‌های لازم را پر کنند. بر عکس، اگر مایع را به سرعت سرد کنیم، دما سریعاً به دمای زیر نقطه انجماد خواهد رسید و در نتیجه اتم‌ها و یون‌ها تحرک خود را فوراً از دست خواهند داد و فرصت کافی برای جابه‌جا شدن و نشستن در محل‌های مناسب را نخواهند داشت؛ بدیهی است که این کار موجب ایجاد نقص بیشتر در شبکه بلوری خواهد شد.

آیا انجماد سریع تنها دلیل ایجاد و تقویت نقص بلوری است یا این‌که عوامل دیگری نیز می‌توانند منجر به ایجاد آن شوند؟

پیش از پاسخ به این پرسش باید به این نکته دقت کرد که نواقص بلوری از نظر زمان ایجاد، به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند: دسته اول، اشکالاتی است که در زمان ایجاد بلور یعنی در زمان انجماد شکل می‌گیرد و دسته دوم پس از تشکیل بلور یعنی پس از زمان انجماد در شبکه بلوری به وجود می‌آید. این نواقص می‌تواند ساعت‌ها یا سال‌ها بعد از انجماد و تشکیل بلور در شبکه بلوری ایجاد شود.

دسته نخست که نواقص زمان انجماد هستند، عمدتاً از طریق انجماد سریع و یکنواخت نبودن مایع در حال انجماد حاصل می‌شوند؛ البته عوامل دیگری نیز در ایجاد کاستی‌های ناشی از زمان انجماد مؤثر هستند اما عامل اصلی همان کاهش سریع دما است.

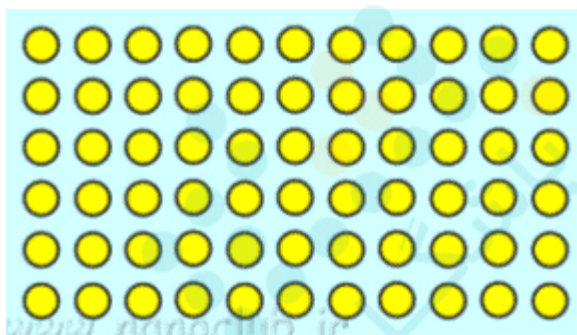
در بررسی دسته دوم یعنی نواقص پس از انجماد، لازم است کمی به فرآیند ایجاد نقص در شبکه بلوری فکر کنیم.

فرض کنید که می‌خواهیم یک نقص جای خالی در شبکه بلوری ایجاد کنیم، برای این کار لازم است که یک اتم یا یون را از محل خود خارج کنیم؛ از طرفی می‌دانیم که دلیل حرکت آزادانه اتم‌ها و یون‌ها در حالت مایع، وجود انرژی جنبشی زیاد (به دلیل دمای بالاتر) در آن‌ها است، همچنین می‌دانیم که اتم‌ها و یون‌ها حتی در حالت جامد نیز دارای حرکت هستند (البته این حرکات عموماً به صورت ارتعاش در محل خود و گاهی به شکل جابه‌جایی‌های محدود است که با آزادی حرکت اتم‌ها و یون‌ها در حالت مایع قابل مقایسه نیست). اما این حرکت برای کنده شدن یک اتم یا یون کافی نیست؛ پس می‌توان گفت برای این کار کافی است که انرژی لازم برای حرکت ذره مورد نظر را فراهم کنیم. با فراهم شدن انرژی لازم، اتم‌ها و یون‌های گیرنده انرژی امکان خارج شدن از محل خود را خواهند داشت. با توجه به توضیحات فوق در می‌یابیم که نواقص پس از انجماد از طریق قرار گرفتن شبکه بلوری در معرض انرژی کافی به وجود می‌آید. این انرژی می‌تواند از طریق گرم شدن، کار مکانیکی (مانند کشیدن، فشردن، خم کردن و ...)، قرار

گرفتن در معرض امواج الکترومغناطیس (نور، اشعه ماوراءبنفش، پرتوهای ایکس، اشعه گاما و ...) و پرتوهای پر انرژی (الکترونی، نوترونی و ...) تأمین شود.

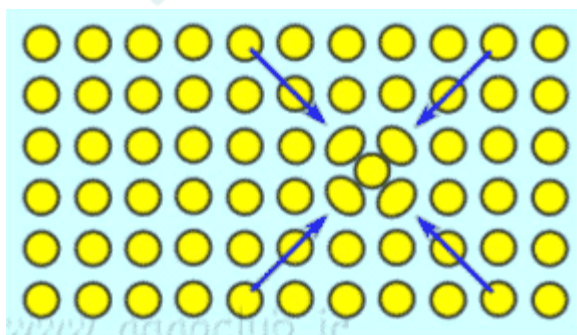
### ۳- نقص بلوری چیست؟ قسمت دوم

در بخش قبلی با مفهوم نواقص بلوری، برخی از انواع آن و علت پیش آمدن آن‌ها قدری آشنا شدیم. پیش از آن که به مسائل دیگری از نواقص شبکه بلوری بپردازیم، لازم است که با نوع دیگری از آن‌ها آشنا شویم. یکی از کاستی‌هایی که در شبکه‌های بلوری فراوان دیده می‌شود، نقص «بین‌نشینی» است. این نقص حاصل قرار گرفتن یک اتم یا یون در محلی خارج از محل خود، در میان دیگر اتم‌ها و یون‌ها است.



شکل ۷- طرحی ساده از یک شبکه بلوری کامل

با فرض اینکه شکل ۷ نمایانگر یک شبکه بلوری بدون نقص است، انواع نواقص بین‌نشینی را نشان خواهیم داد:

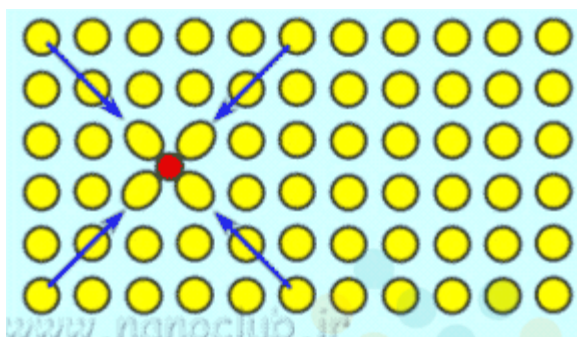


شکل ۸- طرحی ساده از بین‌نشینی اتم‌های خودی



نقص بین‌نشینی به دو شکل خود را نشان می‌دهد:

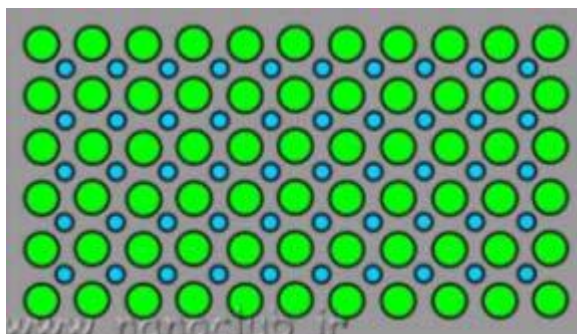
یکی از صور این عیب، بین‌نشینی خود اتم‌ها و یون‌های متعلق به شبکه در فضای موجود بین اتم‌ها و یون‌های دیگر آن است که در شکل ۸ نشان داده شده است؛ بدیهی است که شرط ایجاد این عیب سازگاری اندازه یون بین‌نشینی، با فضاهای خالی موجود میان یون‌های شبکه بلوری است؛ زیرا یون بین‌نشینی باید بتواند خود را در فضاهای موجود بین دیگر یون‌ها جا کند.



شکل ۹- طراحی ساده از بین‌نشینی یون‌های غریبه

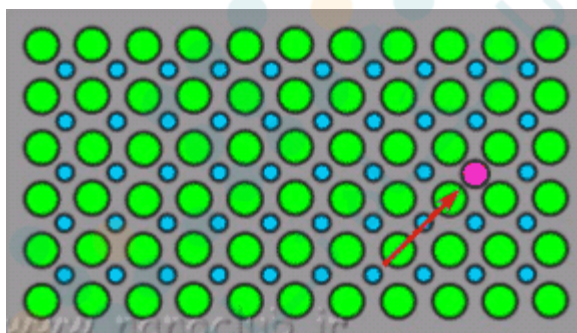
نوع دیگر نقص بین‌نشینی، قرار گرفتن یک یون خارجی در فضای میان یون‌هاست (مطابق شکل ۹). بدیهی است که سازگاری اندازه یون بین‌نشینی با فضای خالی موجود در میان یون‌های شبکه بلوری، در این نوع از بین‌نشینی هم ضروری است. البته همان‌طور که در تصاویر ۸ و ۹ نیز دیده می‌شود، شبکه بلوری امکان تغییر شکل جزئی برای پذیرفتن یون بین‌نشینی را دارد که میزان آن به اندازه یون بین‌نشینی بستگی دارد، این تغییر شکل جزئی ساختار شبکه بلوری که «عوجاج شبکه» خوانده می‌شود، می‌تواند به صورت کشیدگی - در برابر یون‌های بزرگ‌تر از فضای خالی موجود - (شکل ۸) یا جمع‌شدگی - در برابر یون‌های کوچک‌تر از فضای موجود - (در شکل ۹) خود را نشان دهد.

حضور یون‌های خارجی در شبکه همیشه به صورت بین‌نشینی نیست؛ گاهی هم این یون‌ها به جای یون‌های خود شبکه می‌نشینند. این عمل «نقص جانشینی» را در شبکه بلوری ایجاد می‌کند.



شکل ۱۰- طرحی ساده از یک شبکه بلوری کامل

اگر شکل ۱۰ را یک شبکه بلوری کامل در نظر بگیریم، می‌توانیم در شکل ۱۱ نقص جانشینی را که به صورت قرار گرفتن یک یون خارجی (یون صورتی رنگ) به جای یکی از یون‌های اصلی (یون‌های آبی رنگ) در شبکه نشان داده شده است، تشخیص دهیم:



شکل ۱۱- طرحی ساده از جانشینی یون‌های غریبه

یون جانشین شده می‌تواند کاتیون یا آنیون باشد که در حالت اول نقص حاصل «جانشینی کاتیونی» و در حالت دوم «جانشینی آنیونی» خواهد بود.

تفاوت نقص‌های بین‌نشینی و جانشینی را می‌توان در مقایسه تصاویر ۹ و ۱۱ مشاهده کرد. همان‌طور که در شکل ۹ دیده می‌شود، در حالت بین‌نشینی، یون خارجی در جای یون اصلی شبکه قرار نگرفته است بلکه در فضاهای خالی موجود در شبکه جای دارد، در حالی که در نقص جانشینی همان‌طور که در شکل ۱۱ نیز دیده می‌شود، یون خارجی درست در محل یکی از یون‌های اصلی شبکه قرار گرفته و به جای آن نشسته است.

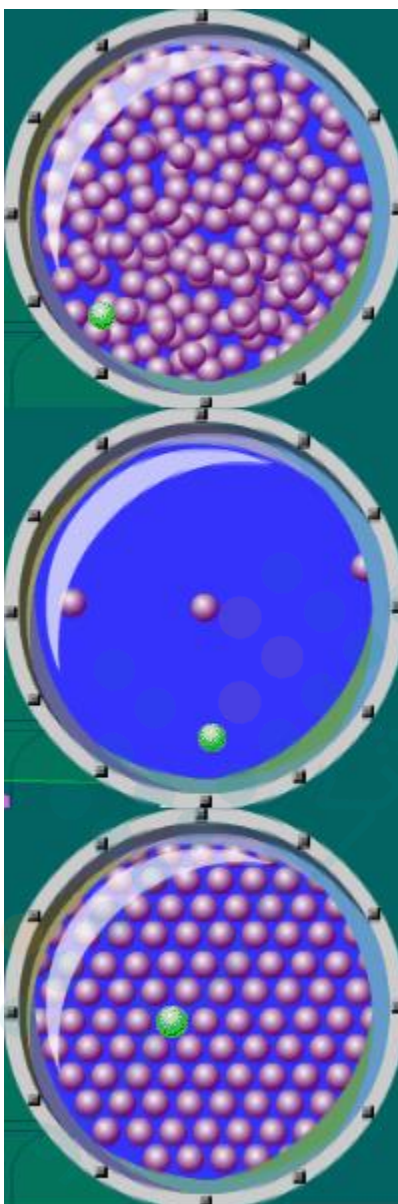
نواقص جاننشینی نیز مانند نواقص بین‌نشینی، موجب اعوجاج در شبکه بلوری خواهند شد، بدیهی است که در اینجا هم میزان اعوجاج متناسب با اختلاف اندازه یون خارجی وارد شده در شبکه و یون اصلی شبکه است. بنابراین این نوع نقص نیز می‌تواند سبب کشیدگی یا جمع‌شدگی شبکه بلوری در اطراف محل دچار نقص شود.

حال که با انواع بیشتری از کاستی‌های شبکه بلوری آشنا شدیم لازم است که به یک پرسش جدی بپردازیم: آیا نقص‌های شبکه بلوری که آن را عیوب شبکه بلوری نیز می‌نامیم واقعاً بد هستند؟ آیا این نواقص بر خواص ماده اثر منفی می‌گذارند؟ یا این که حتی ممکن است موجب بهبود برخی از خواص مواد نیز بشوند؟!

#### ۴- عیوب بلوری، بهبود یا تخریب مواد؟

بخش قبلی به این پرسش جدی منتهی شد که آیا اثر عیوب بلوری بر خواص مواد اثری بد و نامطلوب است؟ یا این که ممکن است در برخی موارد اثری مثبت و مفید باشد؟ آیا برهم خوردن نظم موضعی (عیوب بلوری به علت برهم زدن پیوستگی نظم بلوری، در محلّ عیب، یک بی‌نظمی محلی ایجاد می‌کنند) همیشه موجب تخریب خواص مطلوب ماده می‌شود؟ یا این که ممکن است خصوصیات جدیدی را در ماده ایجاد کند؟ آیا ممکن است بتوان به نحو مطلوبی از خصوصیات ناشی از عیوب بلوری بهره گرفت؟ آیا نمی‌توان متناسب با خصوصیت ایجاد شده جدید، کاربردهای جدیدی را برای ماده متصور شد؟

برای پاسخ به پرسش‌های بالا لازم است به بررسی دقیق‌تر مواد پدازیم و عوامل شکل‌دهنده خواص را مرور کنیم. می‌دانیم که مواد سه حالت اصلی دارند: گاز، مایع و جامد. همچنین می‌دانیم که خصوصیات کلی و ویژگی‌های عمومی مواد مربوط به حالتی است که ماده در آن قرار دارد. در حالت گازی، فاصله مولکول‌ها زیاد و تأثیر مولکول‌ها بر یکدیگر ناچیز و در نتیجه حرکت مولکول‌ها آزادانه و بدون قید است. در حالت مایع، فاصله مولکول‌ها کمتر، تأثیر آن‌ها بر یکدیگر بیشتر و در نتیجه ماده به داشتن حجم ثابت مقید می‌شود، اما امکان تغییر شکل را از دست نمی‌دهد. در حالت جامد، امکان حرکت مولکول‌ها آن قدر محدود می‌شود که توده ماده نمی‌تواند حتی شکل کلی خود را تغییر دهد. شکل ۱۲ مدلی مقایسه‌ای از حالت‌های سه‌گانه بالا را نشان می‌دهد.



شکل ۱۲ - مقایسه میزان آزادی و حرکت مولکول‌ها در حالت‌های مختلف ماده

این تفاوت‌ها ناشی از حالتی است که ماده در آن قرار دارد و می‌تواند بسیاری از خواص آن را تحت تأثیر خود قرار دهد. مثلاً اگر ماده در حالت گازی قرار داشته باشد، مولکول‌ها به علت فاصله زیادی که از هم دارند، می‌توانند بدون تأثیر پذیرفتن از مولکول‌های مجاور، به صورت مستقل حضور داشته باشند. بنابراین، در این وضعیت ماده حالت مولکولی خواهد داشت و از حضور یون‌ها در آن خبری نخواهد بود، زیرا یون‌ها همان مولکول‌هایی هستند که در اثر برهم‌کنش با مولکول‌های مجاور، الکترون‌های خود را از دست داده‌اند یا الکترون‌های اتم‌های مجاورشان را گرفته‌اند. یعنی وقتی مولکول نزدیکی وجود ندارد، احتمال وجود برهم‌کنش هم نخواهد بود و

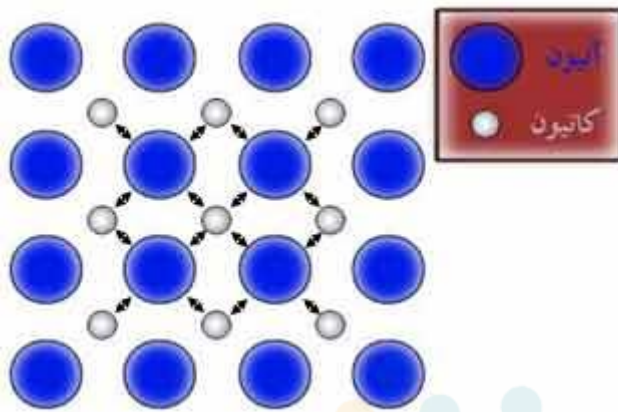
احتمال تشکیل یون هم منتفی می‌شود. بنابراین، ماده در حالت گازی خصوصیت رسانایی الکتریکی ندارد، زیرا الکترون‌های آزاد و یون‌ها که تنها حامل‌های جریان الکتریکی هستند، در این حالت از ماده وجود ندارند. از طرف دیگر، در حالت گازی انتظار می‌رود ماده رسانای گرما باشد، زیرا شرط رسانایی گرمایی، حرکت ذرات ماده است که در این حالت به علت مقید نبودن ذرات در حالت گازی به وجود می‌آید. این‌گونه پیش‌بینی خواص را که بر اساس حالات ماده صورت می‌گیرد، در مورد حالت مایع و جامد هم می‌توان انجام داد و بسیاری از خصوصیات کلی و رفتار عمومی مواد را دسته‌بندی کرد.

نکته جالب در این دسته‌بندی آن است که اثر ترکیب شیمیایی مواد مورد توجه قرار نگرفته است، گویی حالت ماده به‌تنهایی بسیاری از خصوصیات کلی آن را مشخص می‌کند و این خصوصیات مستقل از ترکیب شیمیایی آن است. حال که ترکیب شیمیایی ماده تأثیر چشمگیری در تعیین خواص کلی مواد ندارد و حالت ماده به‌تنهایی گویای خواص کلی ماده است، این سؤال مطرح می‌شود که در انواع مواد چه چیزی موجب شباهت خواص کلی یک حالت از ماده می‌شود و چه چیزی خواص ماده را در حالات مختلف، متفاوت می‌کند؟

پاسخ این پرسش بسیار ساده است. آن‌چه موجب شباهت خواص کلی همه مواد در یک حالت خاص مانند حالت گازی می‌شود، وضعیت ذرات نسبت به هم است. این وضعیت «میزان تحرک‌پذیری» ذرات در هر حالت را تعیین می‌کند. مواد در حالت گازی تحرک نامحدود دارند. بنابراین، این حالت از ماده، مستقل از نوع ماده، دارای همه خصوصیات است که از تحرک‌پذیر بودن ناشی می‌شوند. بنابراین، وضعیت قرار گرفتن ذرات ماده در کنار هم، می‌تواند خواصی را ایجاد یا برخی از ویژگی‌ها را از ماده سلب کند. وجود عیوب بلوری نیز، نه دقیقاً همانند حالت‌های ماده، بلکه به شکلی جزئی‌تر، به وضعیت قرار گرفتن ذرات ماده در کنار هم شکلی خاص می‌بخشد و از این طریق رفتار ماده را به سمتی که متناسب با وضعیت قرار گرفتن ذرات است، می‌کشد و موجب می‌شود تا ماده ویژگی‌های دیگری را که بعضاً متفاوت از ویژگی‌های قبلی است از خود نشان دهد. بدیهی است که این تفاوت لزوماً به معنی تخریب خواص ماده نیست. همچنین نمی‌توان آن را همیشه موجب بهبود خواص دانست. همان‌طور که نمی‌توان تغییر حالت یک ماده از حالت گاز به مایع را — که لزوماً موجب بهبود یا تخریب همه خواص نمی‌شود — یک تغییر مثبت یا منفی دانست، وجود عیوب بلوری را نیز نمی‌توان عامل تخریب یا بهبود همه خواص ماده به حساب آورد. زیرا همان‌گونه که تغییر حالت ماده برخی از خواص ماده را بهبود می‌بخشد و برخی را تضعیف می‌کند، ایجاد عیوب بلوری نیز قادر است برخی از خواص ماده را بهبود دهد و برخی را تضعیف کند. به‌عنوان مثال، همان‌طور که تغییر حالت ماده ممکن است رسانایی گرمایی را کم و رسانایی الکتریکی را زیاد کند، بلورهای معیوب هم ممکن است نسبت به بلورهای بدون عیب رسانایی گرمایی کمتری داشته باشند، اما رسانایی الکتریکی بیشتری از خود نشان دهند. بنابراین، در پاسخ به این پرسش که آیا عیوب بلوری بر خواص مواد اثر نامطلوب می‌گذارند یا نه؟ باید گفت که عیوب بلوری برخی از خواص را بهبود می‌دهند و برخی را تضعیف می‌کنند. به‌عبارت دیگر، گاهی عیوب، نقص محسوب می‌شوند و گاه به‌عنوان یک عامل کمک‌کننده ما را در دستیابی به برخی خواص یاری می‌کنند.

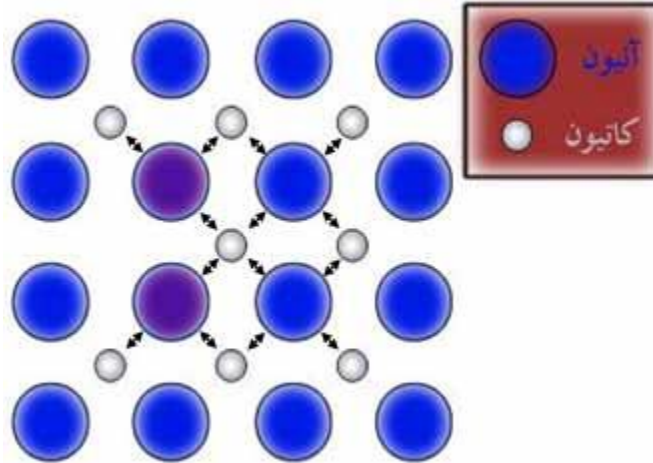
در مقدمه برای توصیف خصوصیات حالت گازی و تفاوتی که این حالت با حالت مایع و جامد دارد به یک نکته خیلی مهم اشاره کردیم. گفتیم که عامل اصلی تعیین‌کننده خواص کلی مواد، میزان تحرک اجزای آن است. یعنی میزان تحرک مولکول‌ها و یون‌ها در

تعیین خواص مواد نقش عمده‌ای بازی می‌کند و می‌تواند به تنهایی وضعیت بسیاری از خواص را مشخص سازد. با توجه به این توضیح، به تصویر زیر بیشتر دقت کنید.



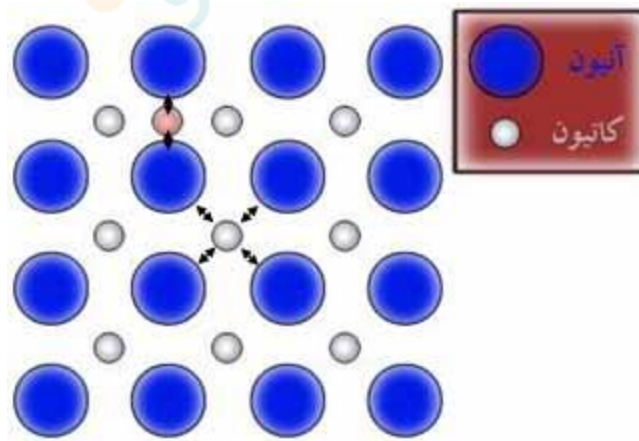
شکل ۱۳- تصویری ساده از یک شبکه بلوری

همان‌طور که در شکل ۱۳ دیده می‌شود، یک شبکه بلوری منظم و بی‌عیب با قرار گرفتن منظم یون‌ها (آنیون‌ها و کاتیون‌ها) در کنار یکدیگر تشکیل می‌شود. با توجه به توضیحات پیشین می‌خواهیم به‌عنوان یک عامل تأثیرگذار در خواص ماده، وضعیت تحرک یون‌ها را در ساختار بلوری کامل (بدون حضور عیوب بلوری) بررسی کنیم. می‌دانیم که بلورها (غالباً) دارای حالت جامد هستند و در این حالت از ماده تحرک ذرات به‌صورت حرکت‌های محدود مانند لرزش و جابه‌جایی‌های موضعی است. علت عدم امکان حرکت آزاد در این حالت از ماده، فشردگی ساختار و به تبع آن نیروهای قوی بین ذرات است. وجود پیوندهای قوی بین ذرات موجب می‌شود که ذرات در پیوندهای موجود اسیر شوند و امکان حرکت آزادانه نداشته باشند. بدیهی است که هر چه این پیوندها بیشتر و قوی‌تر باشد، میزان محدودیت ذرات بیشتر و تحرک آن‌ها کمتر خواهد شد. بنابراین، تعداد و چگونگی پیوندها در میزان تحرک ذرات نقش اصلی را بازی می‌کند. با این توضیحات این سؤال مطرح می‌شود که در یک ساختار منظم و کامل بلوری میزان، تحرک ذرات (آنیون‌ها و کاتیون‌ها) چگونه است و آیا میزان این تحرک با میزان تحرک بلورهای ناقص (دارای عیوب بلوری) متفاوت است؟



شکل ۱۴- طرحی ساده از یک شبکه بلوری ناقص (دارای عیب جای خالی)

با در نظر گرفتن این نکته که در یک شبکه کامل هر یون در محل خاص خود قرار می‌گیرد و از طریق پیوندهای مشخص با یون‌های اطرافش در موضع خود مستقر می‌شود، می‌توان نتیجه گرفت که تحرک یون‌ها در این حالت به کمترین حد خود خواهد رسید، زیرا تمام پیوندهای ممکن در یک شبکه کامل تشکیل می‌شود و هیچ ظرفیتی برای برقراری پیوند خالی نمی‌ماند. در مقابل، در یک بلور ناقص به علت اضافه بودن یا کم بودن یک یون (مثلاً کم بودن یک آنیون که معادل است با اضافه بودن یک کاتیون، یا اضافه بودن یک آنیون که متناظر است با کم بودن یک کاتیون) امکان تشکیل تمامی پیوندهای ممکن وجود ندارد و از آن‌جا که هر پیوند همانند بندی است که یون‌ها را در محل خود محکم می‌کند، می‌توان انتظار داشت که در این حالت (بلور ناقص) میزان حرکت یون‌ها بیشتر از حالتی باشد که شبکه بلوری کامل است.



شکل ۱۵- طرحی ساده از یک شبکه بلوری ناقص (دارای عیب بین‌نشینی)

با مقایسه پیوندهای موجود در شبکه بلوری کامل (شکل ۱۳) و شبکه‌های بلوری دارای نقص (شکل‌های ۱۴ و ۱۵) می‌توان به تفاوت‌های ناشی از وجود عیوب که به آزادی حرکتی بیشتر یون‌ها منجر می‌شود پی برد. یکی دیگر از سازوکارهایی که موجب می‌شود تا یون‌ها در شبکه‌های بلوری ناقص از تحرک بیشتری برخوردار شوند، ایجاد اعوجاج است. همان‌طور که در بخش نقص بلوری به آن اشاره شده است، عیوب بلوری اعم از «جای خالی»، «بین‌نشینی» و ... به‌علت برهم زدن نظم ابعادی شبکه، موجب جمع‌شدگی یا کشیدگی شبکه در محل نقص می‌شوند. این تغییر وضعیت، پیوندهای اطراف اعوجاج را از حالت بهینه خود خارج می‌کند و یون‌های محل اعوجاج را تحرک بیشتری می‌بخشد. بنابراین، چولگی شبکه بلوری، علت دیگری برای تحرک بیشتر یون‌ها در یک شبکه بلوری ناقص است.

---

منابع و مراجع

---

کتاب مجموعه مقالات سایت باشگاه نانو