الفصل الخامس نموذج الالكترون الحر

تعرف المعادن من وجهة نظر الفيزيائيون على ان المواد التي تتميز بسطح فيرمي. اما من وجهة نظر المختصين بهندسه المعادن بانها المواد القابلة للطرق والسحب والتوصيل. اما علماء المعادن فينظروا للمعادن على انها المواد التي تستخرج من قشره الارض وتنقى وتعامل ميكانيكياً و حراريا لتغيير خواصها الحجميه. اما من وجهة نظر الكيمياويين فان المعادن فهي العناصر التي تتميز بميولها للتفاعل مع العناصر الاخرى وتشغل اعمدة خاصة في الجدول الدوري.

ان الخواص الشائعه للمعادن تتمثل بتوصيلها الكهربائية والحرارية العالية حيث المقاومة النوعية الكهربائية electrical resistivity للمعادن وعند درجة الحرارة الغرفة تتراوح بين 1.5μ Ω.cm للفضة (موصلة حيد) و44.1μ Ω.cm للبلوتونيوم (موصل رديء) ان المقاومه النوعيه في المعادن تزداد بزياده درجة الحرارة بينما تظهر المقاومة النوعية في اشباه المواصلات سلوكاًمعاكساً. حيث تنخفض المقاومة النوعية بارتفاع درجة الحرارة ان تميز الفلزات بالخصائص الفيزيائيه يرجع الى تمتعها بتركيب ذري و بلوري يجعلها غنيه بتركيز عالي من الالكترونات الحره والتي تعتبر اساس مناقشه مختلف الخصائص الفيزيائية.

ونموذج الالكترونات الحرة يفترض ان الالكترونات تكون ضعيفة الارتباط بذراتها و تتحرك داخل الفلز بحريه دون التأثر بوجود ذرات المادة ولا تتفاعل مع ايونات البلورة

منشأ الكترونات التوصيل

الكترونات التوصيل هي عباره عن الكترونات التكافؤ في الفلزات البسيطة. نفرض ذرة معزوله في عنصر معدني شحنة نواتها (Z_a e) حيث Z_a يمثل العدد الذري، e شحنة الالكترون يحيط بهذة النواة عدد من الإلكترونان يساوي Z_a والشحنة الكلية للذرة(Z_a e-) هناك عدد قليل من هذه الالكترونات مقدارها Z تكون مقيده بصوره ضعيفه نسبيا مع النواة وتسمى بالكترونات التكافؤ. اما الكترونات المتبقية (Z_a-z) فتكون مرتبطة بالنواة بصوره كبيره ولا تلعب دورا مهما في التفاعلات الكيميائية ويطلق عليها الكترونات اللب او القلب وعندما تقترب الذرات المعزوله بعضها من بعض لتكوين المعدن فان الكترونات اللب تبقى مقيدة بالنواة لتكوين الايون المعدني بينما تتجول الالكترونات التساهميه بصوره حره بعيده عن الذرات التي انفصلت عنها في المعدن ويطلق على هذه الالكترونات بالكترونات التوصيل.

على سبيل المثال تحتوي ذرة الصوديوم ($_{23}Na^{11}$) على 11 الكترون تتوزع حول النواة في مستويات الطاقة.

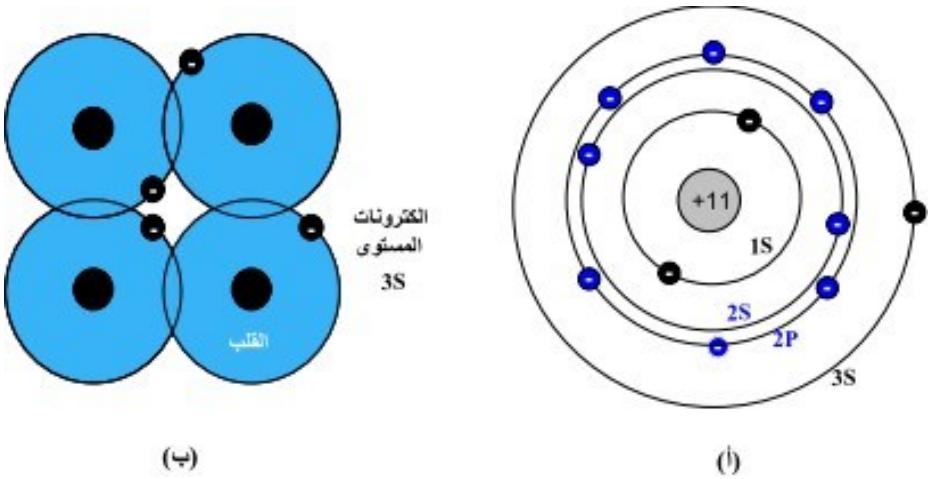
$1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^1$ وبالتالي يحتوي المدار الاخير (3S) على الكترون واحد يسمى إلالكترون التكافؤ.

عندما تتقارب ذرات الصوديوم لتكوين بلوره احاديه فان مدارات الكترونات التكافؤ في الذرات المختلفه تتداخل وتصبح الكترونات التكافؤ اكثر حرية تتحرك داخل البلورة وكانها لا تتبع ذره بعينها وبالتالي يمكن اعتبارها الكترونات حره في هذه الحاله يمكن تخيل ان كل ذرة الصوديوم تظهر على شكل جزئين:

<u>الجزء الاول</u> هو اللب او القلب الداخلي للذره ويحتوي النواه وبالاضافه الى10 الكترونات موجوده في المدارات الثلاثه الاولى ($1S^2\ 2S^2\ 2P^6$)

<u>الجزء الثاني</u> عبارة الالكترون الحر الموحَد في المدار الاخير(3S).

مما سبق يمكن القول بأن الالكترونات الحرة لا تتبع ذرة بعينها بل تتبع البلورة ككل حيث يمكنها ان تتحرك داخل البلورة وتحمل التيار الكهربائي في حين تكون الكترونات لب مقيدة في مكانها داخل الذرة ولا تكون حرة



مما سبق يمكن ان نلخص بأنة طبقا لنظرية غاز الالكترونات الحرة يمكننا ان نتخيل الفلز كما لو انه يتكون من ايونات موجبة موزعة بشكل هلامي منتظم وتسبح في بحر من الشحنات السالبة وبذلك لا يوجد تفاعل بين الالكترونات والايونات

النموذج الكلاسكي الإلكترونات الحرك (نموذج درود)

استخدم درود النظريك الحركية للغازات لتطبيقها على غاز الكترونات التَوصيل، حيث وضع درود نظرية للتوصيل الحراري والكهربائي للمعادن باستخدام هذه النظرية

اهم الفرضيات التي استخدمها درود

1_ تم اهمال التصادمات بين الالكترونات بعضها مع بعض، و بين الالكترونات والايونات في حال عدم وجود مجال كهرومغناطيسي خارجي، فان الكترونات التوصيل تتحرك داخل العينة بصوره منتظمه و بخط مستقيم وبدون تصادمات، ما عدا الانعكاس العرضي عند السطح، تماما كما في حاله جزيئات الغاز المثالي، لذلك نطلق على الالكترونات التوصيل غاز الالكترونات الحرة.

2_ في حاله وجود مجال خارجي فان الالكترونات تتحرك تبعا لقوانين نيوتن في الحركه و يمكن وصف حركه كل جسيم (كل الكترون) باحداثيات الموقع ومركبات السرعة.

3_ ان عمليه تصادم الالكترونات في نظريه درود تؤدي الى تغير سرعه الالكترونات بصوره فجائيه (كما في النظريه الحركيه للغازات) ويعزى هذا التغير في سرعه الالكترون الى ارتداده من الايونات

4_ افتراض درود ان الالكترون يعاني تصادم (اي تغير مفاجيء في سرعتة) و باحتماليه لوحده الزمن تساوي $\frac{1}{\tau}$ و ان الزمن τ يسمى بزمن الاسترخاء او معدل الزمن الحر و هو معدل الفتره الزمنيه بين صادمين متعاقدين وهو لا يعتمد على موقع وسرعه الالكترون، وهو يلعب دورا مهما في عمليه التوصيل في المعادن

5_ افترض درود ان الالكترونات تحقق التوازن الحراري عن طريق التصادمات .اي ان سرعه الالكترون بعد التصادم مباشره لا تساوي سرعته قبل التصادم لكن الالكترونات بعد التصادم تتحرك بصوره عشوائية وبسرعه تتناسب مع درجه الحرارة عند منطقه التصادم ، وان ارتفاع درجة الحرارة تؤدي الى زياده سرعة الالكترونات حال تركه هذه المنطقة.

س/ بماذا يختلف غاز الالكترون الحر في الفلزات عن الغاز العادي؟

ج/ الاختلاف يكون في بعض النواحي المهمه والتي منها:

أولا : يكون غاز الالكترون الحر مشحونا على خلاف الغاز العادي (الذي يكون عبارة عن جزيئات متعادلة) في الحقيقة ويمكن تشبيه غاز الالكترونات الحرة بالبلازما (plasma)

ثانياً: يكون تركيز الالكترونات في الفلزات كبيره جدا، 10^{29} electron/cm^3 بينما يكون الغاز العادي هي حدود 10^{25} electron/cm^3 وبمقارنه حجم عدد الالكترونات(او الجزيئات) مع حجم البلورة(او الاناء في حاله الغاز العادي) نجد انه يمكن اهمال حجم الالكترونات

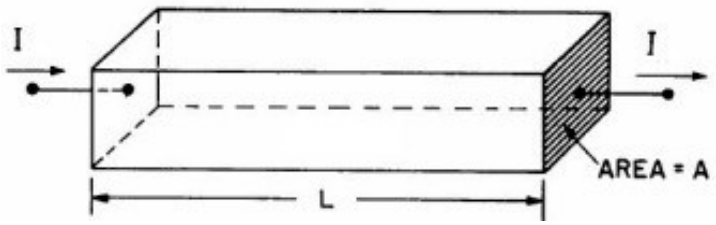
ثالثاً: يشبه غاز الالكترونات الحره الغاز العادي في كثير من الاوجه منها: انه يمكن اهمال حجم مكوناته(حجم الالكترونات) مقارنه بالحجم الكلي الذي يشغله الغاز، ويمكن اهمال القوه المتبادلة بين الالكترونات الحرة.

التوصيلية الكهربائية للفلزات طبقا النموذج الكلاسيكي

نجحت نظريه غاز الالكترونات الحرة في تفسير العديد من الظواهر الفيزيائية، وعلى راسها قانون أوم (Ohm's law) للتوصيل الكهربائي في الفلزات، ينص هذا القانون على انه عند تطبيق فرق جهد الكهربائيvعلى سلك معدني فان فرق الجهد يسبب مرور تيار كهربائي، I ، داخل السلك طبقا للعلاقة

$$I = V/R$$

حيث R المقاومه الكهربائيه للسلك و عند اخذ ابعاد السلك في الاعتبار (الطول، مساحه المقطع، يمكن الحصول على كثافه التيار الكهربائي المجال الكهربائي والمقاومه الكهربائيه على النحو التالي



$$J = \frac{I}{A} \quad \& \quad E = \frac{V}{L} \quad \& \quad R = \frac{L\rho}{A}$$

حيث J كثافه التيار الكهربائي و E شدة المجال الكهربائي ، Rالمقاومة الكهربائية وρ المقاومة النوعية لمادة السلك وتعرف التوصيلية النوعية، σ، بأنها مقلوب المقاومةالنوعية ،ρ، بمعنى $\sigma = 1/\rho$ وهي كمية فيزيائية تصف الخصائص الكهربائيك للمادة. ومن العلاقات أعلاه نحصل على

$$J = \sigma E$$

اي ان كثافه التيار في الموصل تتناسب مع شده المجال الكهربائي المتكون عبر الموصل وهذا ايضا هو شكل من اشكال قانون اوم، يكون ثابت التناسب هو عباره عن التوصيلية الكهربائية، σ. ويمكن اثبات ان التوصيلية الكهربائية ترتبط بالكترونات التوصيل في الفلز وكما يلي،

عندما يتحرك الكترون واحد في مجال كهربائي شدته E فانه يتأثر بقوة مقدارها(eE-)، حيث e- شحنه الالكترون، ونظر لتصادمات الالكترون مع مكونات الوسط ، فسوف تتولد قوة احتكاك مقدارها $(-m^*\frac{v}{\tau})$ حيث v معدل سرعة الإلكترون و τ زمن التصادم و*m هي الكتله الفعالة للإلكترون.

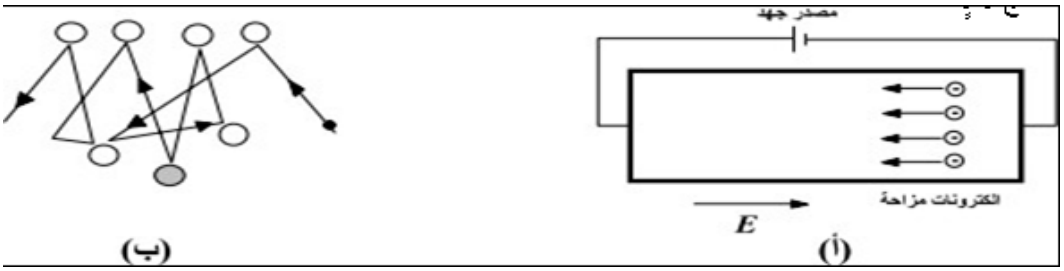
ان تاثير التصادم في صوره الاحتكاك او قوه اللزوجه يميل الى تخفيض السرعة. باستخدام قانون نيوتن الثاني نحصل على

$$m^* \frac{dv}{dt} = -eE - m^* \frac{v}{\tau}$$

سوف نحل المعادله اعلا في حالة الاستقرار، اي عندما $\frac{dv}{dt} = 0$ وقد ذكرنا سابقا ان الالكترونات تتحرك بصوره عشوائية بعد التصادم، وعليه فان معدل سرعه الإلكترون في حاله الاستقرار

$$v_d = -\frac{e\tau}{m^*} E$$

وهذه تسمى بالسرعه الانجرافية (drift velocity) v_d . و تكون في عكس اتجاة المجال نظرا للشحنة السالبة للالكترون. وتتراكب هذه السرعة على سرعة اخرى اكبر بكثير وتعرف بالسرعة العشوائي(random velocity) Vr وتنتج الحركه العشوائية للالكترون، $V_d >> Vr$، تماما كما في حاله الغاز العادي فان للالكترونات حركه عشوائيه حتى في غياب المجال الخارجي وتكون ناتجه عن حقيقه ان الالكترونات تتحرك وتتصادم ويتغير اتجاهها



(أ) تطبيق مجال كهربائي على سلك معدني بواسطه مصدر جهد. (ب) بيان للسرعة العشوائية والسرعة الإنجرافية للالكترونات، حيث تمثل الدوائر مراكز تشتت.

بما ان الشحنة الكلية هي Ne- لكل وحده حجم وحيث ان سرعة الانجراف للالكترون هي $v_d = -\frac{e\tau}{m^*} E$ فأن كمية الشحنه التي تعبر وحدة المساحة من المقطع في وحدة الزمن تعطي بالعلاقة،

$$J = (-Ne)v_d = (-Ne)\left(-\frac{e\tau}{m^*}E\right) = \frac{Ne^2\tau}{m^*}E .$$

بمقارنة المعادلة الاخيرة مع القانون(J=σE) يمكن الحصول على التعبير الأتي للتوصيلية الكهربائية

$$\sigma = \frac{Ne^2 r}{m^*}$$

يتضح من هذه المعادله ان التوصيلية تزداد بزيادة تركيز الالكترونات، N . كما يتضح ايضاً ان التوصيليه تتناسب عكسيا مع m* وهذا منطقي لانه كلما زادت كتله الجسيم كلما كان تحركة صعبا داخل الشبكيه . وحيث ان τ هو الزمن بين تصادمين متتاليين اي متوسط زمن العمر الحر نلاحظ انه كلما كان τ اكبر فان الالكترون يحتاج زمن اكبر للتعجيل بواسطه المجال بين التصادمات وتكون سرعه الانجراف اكبر وبالتالي تزداد التوصيلية.

يمكن حساب التوصيلية الكهربائيه بواسطه المعادله اعلاه وذلك من معرفه قيمه المتغيرات في الطرف الايمن، τ، متوسط زمن العمر الحر ، ويسمى ايضا بزمن الاسترخاء (relaxation time) ولمعرفة سبب هذه التسمية دعنا نفترض انه تم تطبيق مجال كهربائي لفترة طويلة كافية لتتكون السرعة الانجرافية، Vd_0 ثم تم ازاله المجال فجأة.

بعد ازالة المجال (أي E=0) فان السرعة الانجرافية تتبع العلاقة :

$$m^* \frac{dv}{dt} = -m^* \frac{v}{\tau}$$

يكون حل هذه المعادلة المناسبة للشروط الابتدائية على الصورة:

$$v_d(t) = v_{d_o} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

تبين هذه المعادله ان السرعه الانجرافية تتناقص عند زياده زمن الاسترخاء وللحصول على بعض الملامح الفيزيائيه بوضوح، يمكن كتابه زمن الاسترخاء علي الصوره التالية،

$$\tau = \frac{l}{v_r}$$

حيث l المسافه بين تصادمين متتاليين وv_r هي السرعة العشوائية. وطبقا للذلك يمكن كتابة التوصيلية الكهربائية على الصورة

$$\sigma = \frac{Ne^2 l}{m^* v_r}$$

وعليه يمكن تفسير التباين الكبير في قيم التوصيلية الكهربائية للمعادن والمواد شبه الموصلة، حيث يرجع ذلك الى اختلاف كل تركيز الالكترونات N ومتوسط طول المسار الحر l والسرعة العشوائية للالكترونات v_r.

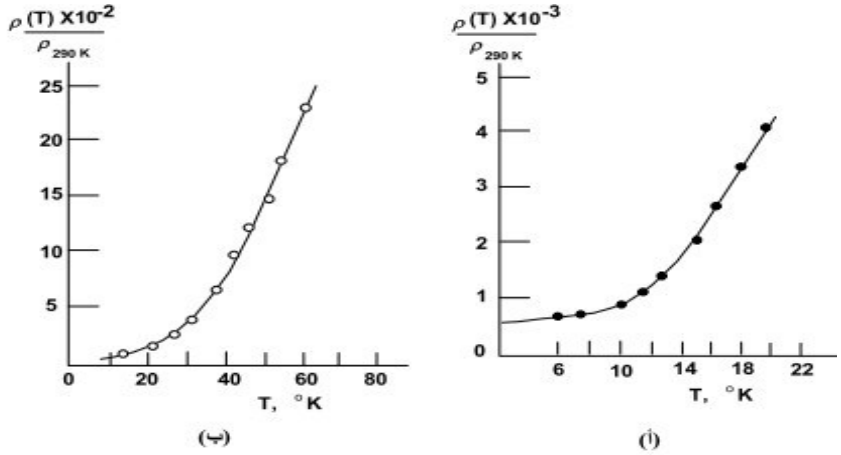
في هذا الفصل. تم ادخال زمن الأسترخاء في المعالجه الرياضيه نتيجه لوجود قوه الاحتكاك التي تعيق حركه الالكترون .وتعزى قوة الأحتكاك هذه الى وجود تصادمات للالكترونات مع ايونات الفلز اثناء حركته داخل الشبكية البلورية تؤدي الى تخفيض كميه حركة الالكترونات.

يظهر هذا النموذج عدم اتفاق مع العديد من الحقائق التجريبية وعلى سبيل المثال يمكن حساب متوسط زمن المسار الحر بواسطة المعادلة:

$\tau = \frac{l}{v_r}$ بوضع $\tau = 10^{-14}s$, $v_r = 10^6 m/s$ نجد ان $l = 10^{-8}m = 10^2 A^\circ$ و هذا يعني ان الالكترون يسير مسافه قدرها 20 مره بقدر المسافة البينية للذرات وتكون هذه المسافه اكبر بكثير من المسافه المتوقعه اذا كانت الالكترونات تصطدم حقا مع الايونات عندما تمر بها، خاصه في التراكيب المترصة والتي فيها يتوقع ان الالكترونات لا تسير مسافه كبيره بين التصادمات . يمكن شرح هذا التناقض بواسطة المفاهيم الكمية فقط.

<u>اعتماد التوصيلية الكهربائية على درجه الحرارة:</u>

تتغير التوصيليه الكهربائيه للفلز مع درجه حرارته ويوصف هذا التغيير عادة بتغير المقاومة النوعية ρ مع درجة الحرارة



اعتماد المقاومة النوعية لفلز الصوديوم على درجة الحرارة: (أ) فى مدى درجات الحرارة المنخفضة، (ب) فى مدى درجات الحرارة المرتفعة.

لتفسير هذا السلوك نستخدم التعبير الرياضي للمقاومة النوعية

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m^*}{Ne^2\tau}$$

في الحقيقه ان زمن التصادم τ هو مقدار احتمالية تشتت الالكترون (بواسطة التصادم) في وحده الزمن، بمعنى لو ان ($\tau = 10^{-16}\ s$) فان الالكترون يتعرض ل 10^{16} تصادما في الثانية الواحدة. ولكن كما بينا من قبل ان الالكترون يعاني من التصادمات بسبب عدم كمال البناء البلوري وبسبب وجود الشوائب، حيث يمكن تقسيم اسباب عدم كمال البناء البلوري الى صنفين:

الصنف الاول : هو نتيجه اهتزاز ايونات الشبكية (الفوتونات) حول مواضع اتزانها نتيجه الأثارة الحرارية للأيونات

الصنف الثاني هو تعددية العيوب الساكنة مثل الشوائب الغريبة و العيوب البلورية.

مما سبق يتضح ان احتمال تشتت الالكترون هو مجموعة احتمالات تصادم الالكترون مع فوتون و احتمال تصادم مع عيب بلوري وبالتالي يمكن كتابة زمن التصادم على الصورة،

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_{ph}}$$

حيث يكون الحد الاول في هذه المعادلة نتيجة الشوائب وهو لا يعتمد على درجة الحرارة والحد الثاني نتيجة الفونونات والذي يعتمد على درجة الحرارة T و بالتعويض من المعادلات السابقة:

$$\rho = \rho_i + \rho_{ph}(T) = \frac{m^*}{Ne^2}\frac{1}{\tau_i} + \frac{m^*}{Ne^2}\frac{1}{\tau_{ph}}$$

وهكذا نلاحظ ان المقاومة النوعية عبارة عن جزئين:

الجزء الاول(ρ_i) يكون نتيجة التشتت بواسطة الشوائب (وهولا يعتمد على درجه الحرارة) ويسمى المقاومة النوعية المتبقية (المتأخرة)، اما الجزء الأخر من المقاومه النوعية فينتج من التشتت بواسطة الفونونات وهذا الجزء يعتمد على درجة الحرارة ويسمى المقاومة النوعية المثالية، والذي يعني المقاومة النوعية للعينة النقية.

هذه القاعدة المتمثلة في معادلة المقاومة النوعية اعلاة تسمى بقاعدة ماتثيزين(Matthiessen rule) عند درجات الحرارة المنخفضة فأن التشتت بواسطة الفونونات يكون صغيرا ويمكن اهمالة وتكون المقاومة النوعية $\rho \approx \rho_i$ وهي قيمه ثابتة.

ومع ارتفاع درجة الحرارة فان التشتت بواسطة الفونونات يصبح ذا قيمه فعالة وبالتالي فان$\rho_{ph}(T)$ تزداد وهذا يسبب زياده في المقاومة الكلية. بينما عندما تكون درجة الحرارة عالية بالقدر الكافي يصبح هذا التشتت سائد و تكون المقاومة النوعية $\rho \approx \rho_{ph}$، اي ان في مدى درجات الحرارة المرتفعه تزداد المقاومه النوعية زياده خطيه مع درجه الحرارة ومن المتوقع ان المقاومة النوعية نتيجه الشوائبρ_i، تزداد مع زياده تركيز الشوائب N_i، حتى لو كان هذا التركيز صغيرا. مع العلم ان $\rho_{ph} >> \rho_i$ عند التركيز الواطئ للشوائب ما عدا درجات الحرارة المنخفضة.

السعه الحرارية وفقا لأنموذج الإلكترون الحر:

في نموذج غاز الالكترون الحر يتم التعامل مع الكترونات التوصيل كجسيمات حرة تخضع لقوانين الميكانيك الكلاسيكي. و حسب النظريه الحركيه للغازات فان الجسيم الحر المتزن عند درجة الحرارة T يمتلك متوسط طاقة مقدارها($2/3k_BT$) لذلك فان متوسط الطاقة لكل مول يكون:

$$\left(\langle \bar{E} \rangle = N_A \left(\frac{3}{2}\right) k_B T = \frac{3}{2} R\, T\right)$$

(N_A) عدد افوكادرو، ($R=N_AK_B$) الثابت العام للغازات وعلية تكون السعة الحرارية للألكترونات بالشكل:

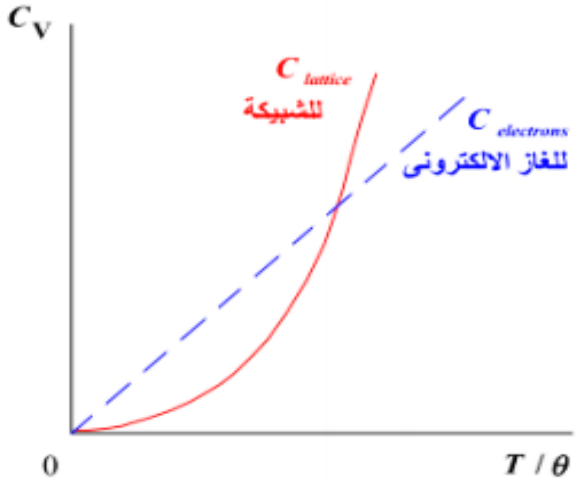
$$C_e = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} R$$

ويمكن كتابه السعه الحراريه الكليه للمعدن متضمنة الفوتونات بالصوره $C=C_{ph}+C_e$

عند درجة الحرارة العالية تصبح المعادلة السابقة بالشكل التالي :

$$C = 3R + \frac{3}{2} R = 4.5\, R$$

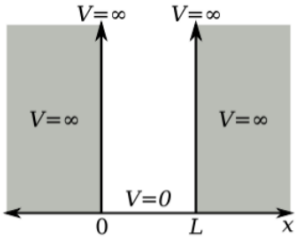
تبين النتائج العلمية اني السعة الحرارية للمعدن تساوي($3R$) تقريبا عند درجات الحرارة العالية تماما كما في حاله المواد العازلة، بين ما تبين القياسات الدقيقة(والتي تستبعد مشاركة الالكترونات في السعة الحرارية الكلية) ان (C_e) تكون اقل من القيمه التقليديه($2/3R$) بمعامل قدرة 10^{-2} ولكشف هذا التناقض يجب التحول الى بعض المفاهيم الكمية (استخدام الميكانيك الكمي)



مقارنة السعة الحرارية للشبيكة مع السعة الحرارية للغاز الإلكتروني.

النظرية الكمية للإلكترونات الحرة :نظرية سمرفيلد

تعالج هذه النظرية وضع الالكترون موجود في بئر جهد لانهائي طاقه الجهد له داخل المعدن ثابته او تساوي صفر والطاقة الكلية تساوي الحركية. حيث يعتبر المعدن هنا كصندوق جهد يتحرك داخله الغاز الإلكتروني الحر وطاقة الكتروناته تكون مكممة وفقا لحلول معادلة شرودنكر.



استطاع سمرفيلد استخدام مبدأ الإنفراد(الإستبعاد) لباولي لحل المشكلات التي عانت منها نظرية درود والاختلاف الرئيسي بين النظريتين هو:

النظرية الكلاسكية: استخدمت طاقة الالكترون على اساس توزيع ماكسويل_بولتزمان، من العلاقة التالية:

$$f(E) = \frac{1}{Ae^{E/KT}}$$

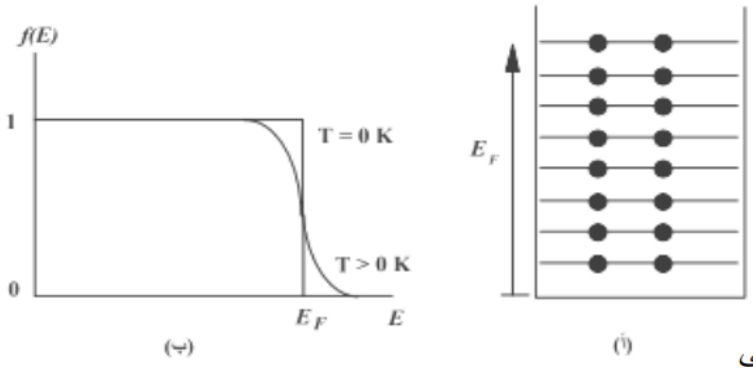
بينما النظرية الكمية لسمرفيلد اعتمدت التوزيع الكمي لفيرمي ديراك، وكما يلي:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/KT} + 1}$$

طبقا لميكانيك الكم فأنه طاقة الألكترون في المعدن تكون مكممة (عند درجه حراره(0K) وحسب مبدأ باولي للاستبعاد، فأن الالكترونين اثنين فقط يختلفان بالعزم المغزلي يشغلان كل مستوى طاقه كما في الشكل التالي(أ). والمعادلة توزيع فيرمي تخضع لمبدأ باولي للأنفراد، و يدعى اعلى مستوى طاقه مشغولة بالالكترونات بمستوى فيرمي E_F وحسب علاقة فيرمي أعلاه فان :.

$$\begin{aligned} when \quad T &= 0K \Rightarrow f(E) = 1 \Leftrightarrow E \le E_F \\ T &= 0K \Rightarrow f(E) = 0 \Leftrightarrow E \ge E_F \\ T &= 0K \Rightarrow f(E) = \frac{1}{2} \Leftrightarrow E = E_F \end{aligned}$$

تدل المعادلات السابقة على ان مستويات الطاقة التي تقع اسفل مستوى فيرميE_F تكون ممتلئة تماما بينما تكون المستويات اعلى مستوي فيرمي فارغه تماما كما في الشكل التالي(ب).



أ_ مليء مستويات الطاقه بالالكترونات طبقا لمبدا باولي

ب_ دالة توزيع فيرمي للطاقة عند الصفر المطلق وعند درجة حرارة اعلى من الصفر المطلق

تسمى طاقة اعلى مستوي مشغول بطاقه فيرمي Fermi energy ومستوي الطاقة بمستوي Fermi level ويتم وصف توزيع الالكترونات بدلالة الطاقه بدالة تسمى دالة توزيع الطاقة energy distribution function وهي تمثل احتمال وجود الالكترونات عند طاقة معينة عندما ترتفع درجةحرارة النظام (T > 0 ^{0}K) فان الطاقة الحرارية تثير الالكترونات ويتغير شكل دالة التوزيع حسب دالة التوزيع فيرمي_ديراك أعلاه كما في الشكل (ب)

تكون هذه الدالة شبيهة بدالة التوزيع عند الصفر المطلق ما عدا بالقرب من مستوي فيرمي، ولا يشمل هذا التوزيع المستويات البعيده الى الاعمق مما يدل على ان الحرارة لا تتوزع بالتساوي على الالكترونات كما في النظرية الكلاسيكية. يمكن استخدام دالة توزيع فيرمي ديراك اعلاه لحساب الطاقه الحرارية وبالتالي يمكن حساب السعة الحرارية للالكترونات و كما يلي:

يتضح من هذه المعادله ان السعة الحرارية للإلكترونات تكون اقل من القيمة التقليدية (R) بالمعامل KT/E_F. بفرض ان E_F=5 eV و T=300 K فان المعامل يكون 1/200 ومن المدهش ان هذا التناقص الكبير في قيمة السعة الحرارية يتفق جيدا مع النتائج المعلمية.

بما ان الالكترونات التي تقع في المدىKT من مستوى فيرمي هي فقط التي تثار، فإننا يمكننا ان نلخص بان عددها يكون KT/E_F. لهذا فان عدد الالكترونات التي تثار لكل مول يكون في حدود(N_A $(KT/E_F$ وحيث ان كل الكترون يمتص متوسط طاقة مقدارة KT فإنه الطاقه الممتصة لكل مول تكون تقريبا في حدود،

$$E = \frac{N_A(KT)^2}{E_F}$$

كيف تكون السعة الحرارية بالشكل:

تعرف درجة حرارة فيرمى (T_f) من العلاقة $E_f=KT_f$. وباستخدام هذا التعريف يمكن كتابة السعة الحرارية على الصورة،

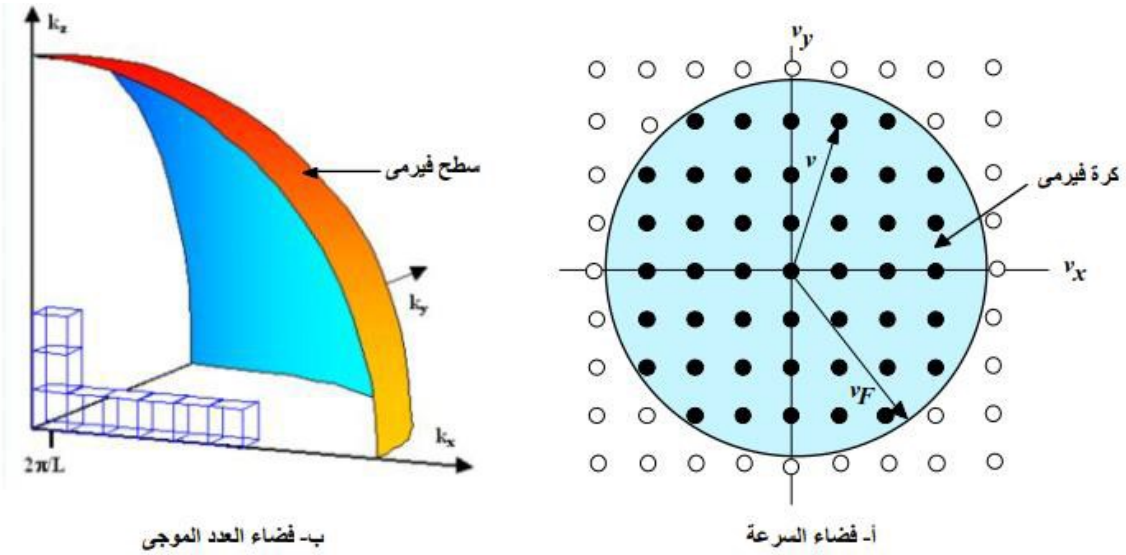
$$C_e = 2R\left(\frac{T}{T_F}\right)$$

$$C_e = 2R\frac{kT}{E_F}$$

سطح فيرمي

ان الالكترونات في المعدن تكون في حالة حركة عشوائيه مستمر و يمكن اعتبارها جسيمات حرة لذلك فان طاقة الالكترونات تعتبر كلها طاقة حركية ويمكن كتابتها بالشكل: $E = \frac{1}{2} m^* \ v^2$، حيث v سرعة الجسيم و m^* هي الكتلة الفعالة للجسيم.

ولفهم وتعريف سطح فيرمى سوف ندرس الكترونات التوصيل في فضاء السرعة (v_x, v_y, v_z) وبما ان الالكترونات تتحرك بسرعة عشوائية مختلفة يمكن تمثيلها بفضاء العدد الموجي لمفهوم السطح فيرمى كما في الشكل ادناه:



ب- فضاء العدد الموجى أ- فضاء السرعة

يكون نصف قطر هذه الكرة (الشكل أ) هو سرعه فيرمي والتي ترتبط بطاقة فيرمي :

$$E_F = \frac{1}{2} m^* v_F^2$$

تكون سرعة فيرمي كبيرة جدا فعند التعويض في المعادلة السابقة بالطاقة E_F=5eV نجد أن $v_F = (2E_F / m^*)^{1/2} \approx 10^6 \ \mathrm{m.s^{-1}}$. وهكذا فان الالكترونات الموجوده عند سطح فيرمي تتحرك بسرعة كبيرة جدا، بالاضافة الى ان السطح فيرمي لا يعتمد على درجة الحرارة.

تتعين طاقه فيرمي اساسا بواسطه تركيز الالكترونات فكلما زاد التركيز كلما ارتفع مستوى الطاقة الاعلى اللازم لتسكين كل الالكترونات وبالتالي تكون طاقة فيرمي أعلا. ويمكن كتابه الطاقة فيرمي بالشكل التالي:

$$E_F = \frac{\hbar}{2m^*} \left(3\pi^2 N^{2/3}\right)$$

تاثير سطح فيرمي على التوصيلية الكهربائية.

لدراسه تاثير السطح فيرمي على التوصيلية الكهربائية ومقارنتها مع الصورة التقليدية في غياب المجال الكهربائي تتمركز كره فيرمي عند نقطه الاصل كما في الشكل (أ) أعلاه، وبسبب عشوائي الحركه للالكترونات وفي جميع الاتجاهات تكون محصلة التيار الكهربائي صفر في حال غياب المجال الكهربائي

عند تطبيق مجال كهربائي بالاتجاه الموجب لمحور X مثلا فان كل الكترون يكتسب سرعتة انجرافية (ازاحية) مقدارها $v_d = -\left(\frac{e\tau}{m^*}\right)E$ ، لذا يمكن كتابة معادلة الحركيه حسب قانون نيوتن الثاني كمايلي :

$$m^* \frac{dv}{dt} = -eE - m^* \frac{v}{\tau}$$

وتؤدي هذه السرعة الى ازاحة سطح فيرمي عكس اتجاه المجال المطبق وهذه الازاحة تكون صغيره و ان معظم الالكترونات يلغي تاثير بعضها بعضا ولكن يوجد عدد قليل من تاثير الالكترونات لا يتلاشى (الجزد المضلل من الشكل ب أعلاه) وبالتالي ينتج التيار الكهربائي الذي يكون مسؤول عن التوصيلية. وتركيزها هذه الالكترونات هو N_e وسرعه كل الكترون هي V_d لذا فان كثافه التيار الناتج هي $\boldsymbol{J=-e\,N\,vF}$ بالتعويض عن سرعة فيرمي من قانون السرعه الانجرافية $v_d = -\left(e\tau / m^*\right)E$ *. نحصل على،

$$J = \frac{Ne^2\tau_F}{m^*}\,E \text{ ،}$$

حيث τ_f هو زمن تصادم الالكترون الموجود عند السطح فيرمي لذلك يمكن كتابة التوصيلية الكهربية على الصورة

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau_F}{m^*}$$

المعادلة السابقة هي معادلة تقريبية ولا تختلف عن المعادلة التي حصلنا عليها و بالطريقه التقليدية فيما عدا انه تم استبدال زمن التصادم τ بزمن تصادم فيرمي τ_f. وهكذا يتبين ان الصوره الحقيقة للتوصيلية الكهربية تختلف قليلا عن الصورة التقليدية التي يفترض فيها ان جميع الالكترونات تتحرك بسرعة V_d وجميعها تشارك بالتساوي يحمل التيار في حين ان التيار يحمل بواسطة عدد قليل فقط وهي الالكترونات التي تتحرك بسرعه عالية كما ترى تعطي كلا الصورتين نفس النتيجة ولكن التصور الاخير هو الاكثر دقة.

يتضح الان أهمية سطح فيرمي في ضواهر النقل حيث ان التيار الكهربي يحمل بواسطه الالكترونات التي تقع فقط بالقرب من سطح فيرمي بينما ليس للالكترونات التي تقع في العمق علاقة بالتوصيل الكهربي.

التوصيلية الحرارية الالكترونية في المعدن

تتدفق الطاقه الحرارية من الطرف الاعلى درجة حرارة الى الطرف الاقل و يتناسب التيار الحراري مع الميل الحراري اي ان

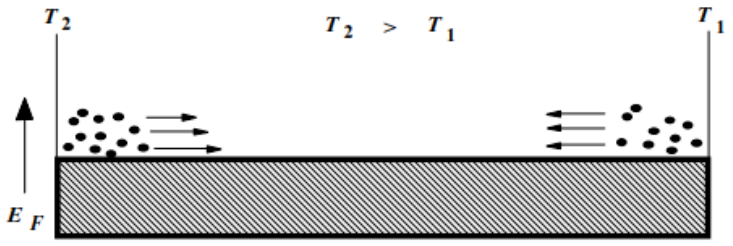
$$Q = -K\frac{dT}{dx}$$

حيث K تسمى التوصيليه الحراريه في المواد العازله تنتقل الحراره اساسا بواسطة الفونونات، بينما في المعادن فانها يمكن ان تنتقل بواسطه كل من الالكترونات الفونونات ولهذا يمكن كتابة التوصيلية الحرارية على صوره مجموعة مشاركة كل من الالكترونات الفونونات على النحو،

$$K = K_e + K_{ph} ;$$

حيث تشير K_{ph} وK_e الى الالكترونات والالفوتونات على الترتيب. في معظم المعادن تكون مشاركه الالكترونات في التوصيل الحراري اكبر من مشاركة الالفوتونات، $K_{ph} \approx 10^{-2} K_e$ لذا سنهمل تاثير الالفوتونات في المعالجة الحالية.

يمكن توضيح كيف تحدث عمليه التوصيل الحراري بواسطه الالكترونات بالشكل



مخطط يوضح فيزياء التوصيل الحراري وفيه تقوم الالكترونات ذات الطاقه الاعلى(الموجوده على اليسار) بنقل الطاقه الحراريه الى الطرف الايمن.

عند الطرف الساخنT_2 (على اليسار من الشكل) تتحرك الالكترونات في جميع الاتجاهات ولكن جزء معين منها يتحرك الى اليمين ويحمل الطاقة الحرارية الى الطرف الباردT_1. وبالمثل عند الطرف البارد T_1(على اليمين من الشكل)، تتحرك الالكترونات في جميع الاتجاهات ولكن جزء معين منها يتحرك الى اليسار و يحمل الطاقة الحرارية الى الطرف الساخن وبالرغم من ان عدد الالكترونات التي تتحرك في اتجاهين متضادين يكون متساوياً الا انه في المتوسط تكون طاقه الالكترونات التي تتحرك من اليسار الى اليمين اكبر من طاقه الالكترونات التي تتحرك من اليمين الى اليسار وبالتالي فان المحصله النهائيه تكون انتقال الطاقه الى اليمين مسببه تيار حراريا. لاحظ ان الطاقه الحراريه تنتقل بواسطه الالكترونات القريبه من سطح فيرمي وذلك لان الالكترونات الاخرى(الموجوده في العمق) تلاشى تاثير بعضها بعض.

لحساب التوصيليه الحراريه بطريقه كميه نستخدم العلاقة:

$$K = \frac{1}{3} C_V \, l \, v \quad \ldots\ldots (1)$$

، حيثC_v الحراره النوعيه عند حجم ثابت وV سرعه الالكترونات و J متوسط طول المسار الحر للالكترونات. وسوف نعرض حساب التوصيليه الحراريه من خلال علاقه السعه الحراريه C_v طبق بالطريقتين الكلاسيكية (نظرية درود) والكمية (نظرية سمرفيلد) :

أولاً: حسب النظريه الكلاسيكية:

من علاقه التوصيليه الكهربائيه من عوض عن طول المسار الحر كالاتي. $l = \frac{m^* v}{N e^2}\sigma$ ..... (2) والسعه الحراريه هي للالكترونات لذا نستخدم علاقة Ce وهي كما يلي $C_e = \frac{3}{2} N K_B$ ..... (3)

بتعويض المعادلات $K_e = \frac{K_B m^* \sigma}{2e^2} v^2$ ..... (4) (H.W.)

من النظرية الحركية للغازات $\frac{1}{2} m^* v^2 = \frac{3}{2} K_B T$ ومنها الحصول على : $v^2 = \frac{3K_B T}{m^*}$ .... (5)

وبعد التعويض المعادلة (5) في المعادلة (4)، نحصل على قانون وايدمان _ فرانز:

$$\frac{K_e}{\sigma} = \frac{3}{2}\left(\frac{K_B}{e}\right)^2 T \quad \text{..... (6)} \qquad H.W.$$

وكما يلي اعاده كتابه المعادله أعلاه للحصول على ثابت لورنتز L وكنا يلي :

$$L = \frac{K_e}{\sigma T} = \frac{3}{2}\left(\frac{K_B}{e}\right)^2 = 1.11 \times 10^{-8}\, watt.\frac{\Omega}{(^oK)^2} \quad \text{.... (7)}$$

وفي الواقع ان هذه القيمه لثابت لورنتز اقل من القيمه العلميه والسبب يعود هو افتراض النظريه الكلاسيكيه ان الالكترونات تساهم في التوصيل الحراري عند درجه حراره الغرفه وهذا يناقض الواقع.

ثانياً: حسب النظرية الكمية : يجب استبدال كل من Cv وL و V في العلاقة(1) أعلاه ب : C_e و l_e و V_f على التوالي

$$K_e = \frac{1}{3} C_e\, l_F\, v_F \quad \text{..... (8)}$$

وباستخدام تعريف هذه الرموز:

$$C_e = \frac{\pi^2}{2} N K_B \frac{T}{T_F} \quad , \quad T_F = \frac{E_F}{K_B} \quad , \quad E_F = \frac{1}{2} m^* v_F^2 \quad , \quad l_F = \tau_F\, v_F \quad \text{..... (9)}$$

وبعده تعويض العلاقات من معادلة (9) وثابت لونتز نقسم المعادلة (10) على قيمه التوصيليه المعرفه طبقا لنموذج الكمي $(\sigma = \frac{N e^2}{m^*}\tau_F)$ نحصل على :

$$L = \frac{K_e}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{K_B}{e}\right)^2 = 2.44 \times 10^{-8}\, watt.\frac{\Omega}{(^oK)^2} \quad \text{.... (11)} \qquad \text{H.W.}$$

فشل نموذج الالكترون الحر:

الان نذكر بشيء من الاختصار بعض الصعوبات التي تواجه النموذج من خلال النقاط التالية:

(ا) يفترض ان نموذج ان التوصيلية الكهربائية تتناسب مع تركيز الالكترون ولكن تظهر المعادن ثنائيه التكافؤ توصيليه اقل منها في حاله المعادن احاديه التكافؤ

بالرغم من حقيقه ان المعادن الثنائيه تملك تركيز الكترونات اكبر من المعادن احاديه التكافؤ.

(ب) تبين قياسات سطح فيرمي انه غير كروي الشكل غالبا وهذا يتعارض مع النموذج حيث يتوقع ان يكون سطح فيرمي كروي الشكل

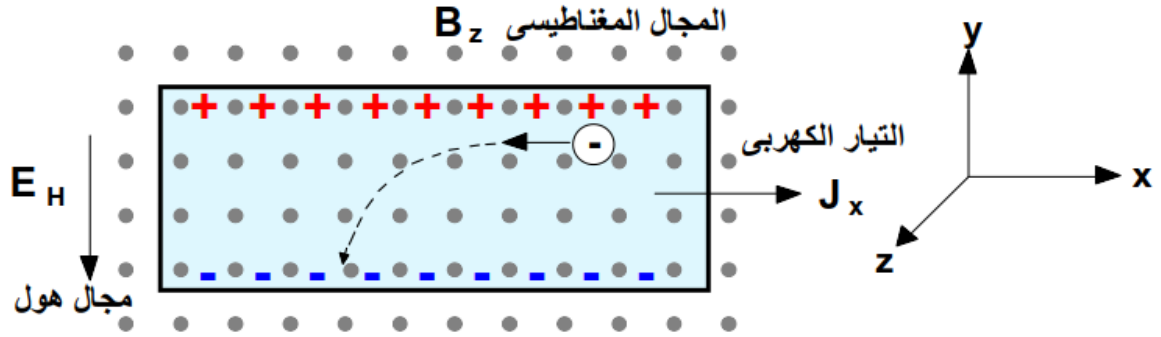
(ج) الحقيقة التي تطيح هذا النموذج ان بعض المعادن تظهر قيم موجبة لثبات هول مثل الزنك بدلا من القيم السالبة كما يتوقع هذا النموذج

حركة الالكترونات في المجال المغناطيسي ELECTRON MOTION IN A MAGNETIC FIELD

يولد تطبيق مجال مغناطيسي على المعدن العديد من التاثيرات والتي تنتج من الكترونات التوصيل مثل تاثير هال (Hall's effect) ولدي يستخدم في فحص خصائص الكترونات التوصيل

تأثير هول HALL'S EFFECT

عندما يمر تيار كهربائي كثافته Jx في سلك باتجاه محور X تحت تاثير مجال مغناطيسي عمودي على هذا الاتجاه شدته B_z يتولد مجال كهربائي عمودي على كل من التيار الكهربائي والمجال المغناطيسي اي في اتجاه محور y اعراب الظاهره السابقه بتاثير هال ويمكن توضيحها بالشكل الاتي:



رسم توضيحي لمجال هال

لفهم هذا التاثير نفترض اولا حاله ما قبل تطبيق المجال المغناطيسي في هذه الحاله يتدفق التيار الكهربائي في الاتجاه الموجب لمحور X وهذا يعني ان الكترونات التوصيل تتحرك بسرعه انجراف V في الاتجاه السالب لمحور X. عند تطبيق المجال المغناطيسي فان الالكترونات تقع في نفس الوقت تحت تاثير قوة لورنتز (Lorentz force) مقدارها $\vec{F} = -e(\vec{v} \times \vec{B})$ وتسبب هذه القوه انحناء لحركه الالكترونات في الاتجاه الاسفل كما هو مبين بالشكل أعلاه ومع مرور الوقت تتكدس الالكترونات على السطح الاسفل و تتولد نتيجة للاستقطاب شحنات موجبه مساويه على السطح العلوي يولد تراكم الشحنات السالبه و الموجبه على السطحين السفلي والعلوي مجالا كهربائيا يسمى مجال هال.

لحساب مجال هال افترض ان قوة لورنتز التي تؤدي الى تراكم الشحنات في المكان الاول تكون في الاتجاه السالب لمحور y وتعطي بالعلاقة $F_L = e\, v_x\, B_z$ اختفاء الاشاره السالبه(نتيجه الضرب الاتجاهي) من المعادله السابقه يعني F_L تكون سالبة وذلك لان V_x الاتجاه السالب لمحور X كما موضح في الشكل السابق ينتج المجال المتكون من الشحنه الموجوده على السطح قوه تعاكس قوه لونتز تستمر عمليه تراكم الشحنه حتى تساوي قوه هال (F_H) تماما مع قوة لونتز و نحصل على حاله اتزان عند هذه الحاله تكون $F_L=F_H$ وبالتالي نحصل على،

$-F_H = -e\,v_x B_z$,so, dividing by -e, $E_H = v_x B_z$

ويسمى هذا المجال بمجال هال.

احيانا يكون من المفيد التعبير عن هذا المجال بكميات قابله للقياس ولذلك يتم التعبير عن السرعة Vx بدلاله كثافة التيار :

$$J_x = N(-e)v_x$$

وهذا يؤدي الى ان المجال :

$$E_H = \frac{-1}{Ne} J_x B_z$$

يتضح من معادله مجال هال انه يتناسب طرديا مع كل من كثافه التيار و شده المجال المغناطيسي و يعرف ثابت التناسب $(\frac{EH)}{JxBz}$هذا بثبات هال ويرمز له عادة بالرمز RH. وهكذا يكون ثابت هال على الصورة :

$$R_H = -\frac{1}{N\,e}$$

تعتبر النتيجة السابقة مهمه جدا من الناحيه العلمية. وبما ان ثابت هال يتناسب عكسيا مع كثافه الالكترونات(N) فان هذا يعني اننا يمكننا تعيينN بواسطه قياس جهد هال عمليا وتعتبر هذه الطريقه هي الطريقه القياسيه لتعيين تركيز الالكترونات في المادة. ومن الناحيه العلميه فان هذه التقنيه ذات اهميه عملية لانه بخلافN، فان الكميه الاخرى التي يعتمد عليها ثابت هال هي شحنه الالكترون (-e) وهي ثابته فيزيائي اساسي وقيمته معروفه بدقة

من السمات الاخرى المفيدة لثابت هال والتي تعطي معلومات اضافية عن الماده هي ان اشاره الثابت تحدد نوع حاملات التيار حيث تدل الاشاره السالبه على حاملات التيار هي الالكترونات(كما في الفلزات) بين ما تدل الاشاره الموجبه على ان حاملات التيار هي الفجوات الموجبه(كما في اشباه المواصلات) حيث يمكن كتابه معامل ها للفجوات التي تركيزها P كمايلي :

$$R_H = \frac{1}{P\,e}$$

يبين التحليل السابق سماعهم العمليه انتقال الالكترونات في وجود المجال المغناطيسي وهي ان التيار نفسه المتدفق في اتجاه محورX لا يتاثر بالمجال المغناطيسي ولهذا فان المقاومه الكهربائيه لا تعتمد على المجال المغناطيسي.

المعدن	ثابت هول	المعدن	ثابت هول
Na	−2.50	Au	−0.72
Li	-1.7×10^{-10}	Cd	+0.60
Cu	−0.55	Zn	+0.30
Ag	−0.84	Al	−0.30