الفصل السادس (نظرية الانطقة للمواد)

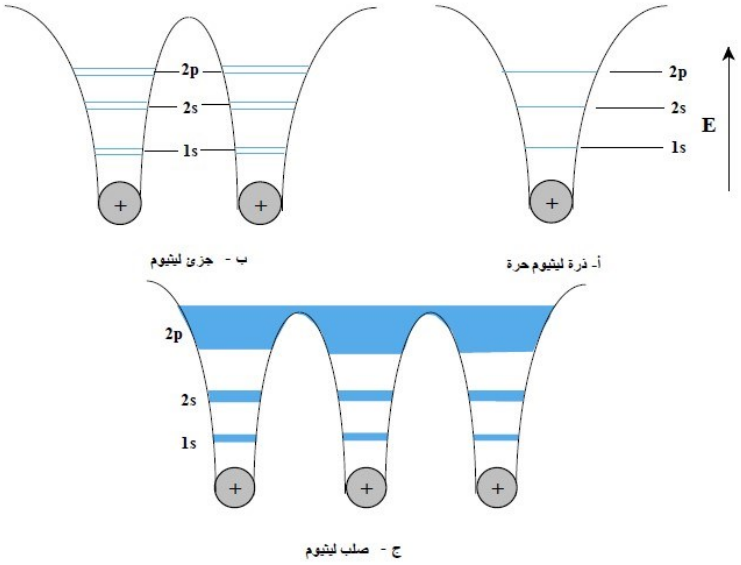
رأينا مدى النجاح الذي حققه نموذج الالكترون الحر فى تفسير العديد من الخصائص الطبيعية للمواد الصلبة مثل التوصيل الكهربائى والتوصيل الحراري وبعض الخصائص الأخرى وبالرغم من ذلك لم يتمكن هذا النموذج من تفسير الفروق فى الخصائص الكهربائية بين المعادن والمواد العازلة وأشباه الموصلات . بالأضافة إلى هذا لم يتمكن نموذج الالكترون الحر من تفسير ظهور قيم موجبة لمعامل هول والعلاقة بين الكترونات التوصيل فى الفلز والكترونات التكافؤ فى الذرات الحرة إلى آخره . أيضا ، تكلمنا عن حركة الالكترون فى الصلب مستخدمين نموذج الالكترون الحر والذي يعتبر نموذج مبسط جدا نظرا لإهمال جهد البلورة . ولكن لايمكن غض النظر عن هذا الجهد عند شرح النتائج العملية بطريقة كمية أو عند الحديث عن بعض الخصائص الالكترونية للصلب . لذلك باتت الحاجة ملحة إلى نموذج جديد أو نظرية جديدة تأخذ تأثير جهد البلورة فى الاعتبار فكانت نظرية حزم الطاقة المواد الصلبة .
سنرى أن طيف الطاقة الالكتروني فى البلورة يتكون من حزم متصلة) شرائط او انطقة (على خلاف حالة الذرة والتى فيها يكون على هيئة مجموعة من مستويات طاقة محددة . كما سنناقش الخصائص والدوال الموجية المقابلة لهذه الحزم حتى يمكننا بواسطة نظرية حزم الطاقة تصنيف المواد الصلبة إلى موصلات وأشباه موصلات ومواد عازلة . هذا بالأضافة إلى امكانية شرح خصائص هذه المواد استناد ا إلى معرفة تركيب حزم الطاقة الذي يعين اوضاع حزم الطاقة المختلفة لكل عنصر أو مركب.

منشأ حزم الطاقة) اصل فجوة الطاقة (

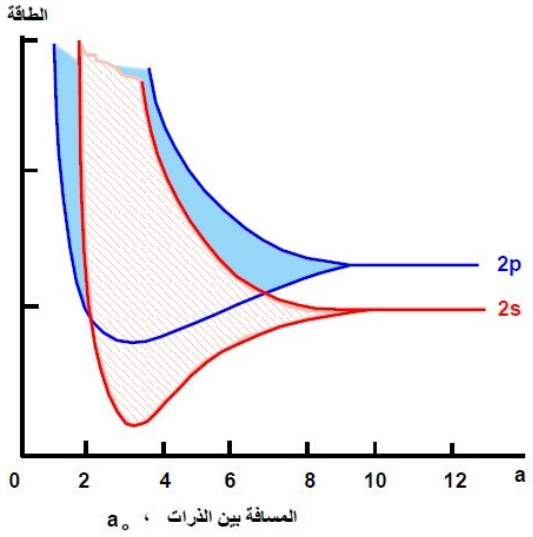
لفهم منشأ حزم الطاقة فى المواد الصلبة نجد أنه من المفيد أن نستعرض طيف الطاقة للالكترون فى الذرة الحرة وسنرى كيف أن هذا الطيف يتعدل بالتدريج عند اضافة الذرات بعضها إلى بعض لتكون جسم صلب . لبيان ذلك، سنعتبر الليثيوم كمثالا محددا . فى ذرة الليثيوم الحرة يدور الالكترون فى بئر جهد، كما هو مبين بالشكل) 1 – أ (عند حل معادلة شرودينجر نحصل على سلسلة من مستويات
الطاقة المتفردة يرمز لها $1s2$، $2s$، p ، ... حيث تحتوي ذرة الليثيوم على 3 الكترونات اثنين منهم يشغلا الغلاف $1s$ (وبذلك يعتبر ممتلئ تماما) ويشغل الالكترون الثالث الغلاف الفرعي $2s$. والآن نعتبر حالة ذرتي ليثيوم يكونان جزيئة ليثيوم ، Li_2 وفي هذه الحالة فإن الجهد الذي يرى بواسطة الالكترون يكون عبارة عن بئر جهد مزدوج، كما يبين الشكل) 1 – ب (نلاحظ ان طيف الطاقة الجديد يتكون من مجموعة من الثنائيات، حيث أن كل مستوى ذري من المستويات $1s2$، $2s$، p قد إنشطر إلى مستويين متقاربين .والآن يمكننا الحديث عن مستويات $1s2$، $2s$، p فى الجزيئة بنفس الطريقة ولكن آخذين فى الاعتبار أن كل مستوي من هذه المستويات يتكون من مستويين فرعيين .

يعتمد مقدار الانشطار بقوة على مسافة التفاعل بين نويات الذرات فى الجزيئة، حيث يكون الانشطار أكبر كلما اقتربت المسافة بين النويات والعكس صحيح . كما يعتمد الانشطار أيضا على نوع المدار الذري ، حيث يكون الانشقاق فى المستوي $2p$ أكبر منه فى حالة المستوي $2s$ والذي بدوره يكون اكبر منه فى حالة المستوي $1s$. والسبب فى ذلك أن نصف قطر المدار $1s$ يكون صغيرا جدا ويكون المدار مرتبط بإحكام بنواة الذرة التابع لها وبذلك لايتأثر بشكل كبير بالاضطراب الناتج عن وجود نواة قريبة .ولكن تكون المدارات $2s2$،p على غير ذلك حيث أن لهما انصاف أقطار أكبر ويكونا مرتبطين بالنواة ربطا ضعيفا وبالتالى يكون الانشقاق الناتج فيهما كبير . ويمكن تعميم المفاهيم السابقة لتشمل جزيئة الليثيوم المتعدد الذرات والذي يحتوي على أى عدد اختيار من الذرات . وبناء على ذلك فإن الجزيئة الذي يتكون

من 3 ذرات فإن كل مستوي ينشق إلى ثلاثة وفى الجزيئة التي تتكون من 4 ذرات ينشق مستوي الطاقة إلى اربعة وهكذا . وبالتالى يمكن النظر إلى الليثيوم الصلب كما لو كانت جزيئة ليثيوم ضخمة تحتوي على عدد كبير جدا من الذرات . ولمعرفة شكل طيف الطاقة فى الحالة الصلبة نتخيل أن كل مستوى طاقة فى الذرة انشق إلى عدد N من المدارات الفرعية المتقاربة، حيث N هو عدد الذرات فى الصلب . وحيث أن N عدد كبير جدا $(\sim 10^{23})$ ، فإن المستويات الفرعية المنبثقة تكون متناهية القرب من بعضها البعض لدرجة الاندماج وتكوين حزمة من الطاقة) شريط أو نطاق طاقة energy band (. وهكذا فإن المستويات p، $2s$، $1s2$ ، ⋯ تؤول إلى الحزم p، $2s$، $1s2$ ، ⋯ على وجه الترتيب ، كما هو موضح بالشكل) 1 – ج. (



الشكل) 1 (مخطط يبين تحول شكل طيف الطاقة من ذرة إلى جزيئة الليثيوم ثم إلى المادة الصلبة



الشكل) 2 (مخطط حزم الطاقة فى بلورة الليثيوم .

لبيان مدى تقارب المستويات الفرعية المتكونة نفترض أن عرض الحزمة 4.5eV وعلى ذلك تكون فترة الطاقة بين مستويين فرعيين متجاورين فى حدود 4.5×10^{-23}eV . وحيث أن هذه القيمة متناهية الصغر لذا لايمكن تمييز المستويات الفرعية المنفصلة وبالتالى يمكن اعتبار أن المستويات تنتشر على شكل حزمة متصلة من الطاقة . مما سبق يمكن استخلاص أن طيف الطاقة فى الحالة الصلبة يتكون من مجموعة من حزم الطاقة بفصل فيما بينها ما يسمى بفجوات طاقة (energy gaps) . فجوات الطاقة هذه هى مناطق (حزم) طاقة ممنوعة ، أى لايمكن أن تشغل بالالكترونات، تماما مثل المناطق التى تفصل بين مستويات الطاقة المنفردة فى الذرة الحرة والتى تعتبر مناطق محرمة على الالكترونات . يعتبر أتساع مستويات الطاقة المنفردة (نتيجة الانشقاق) لتعطى حزم طاقة من اهم الخصائص الاساسية للجسم الصلب . يتغير اتساع الحزمة من حزمة إلى أخرى وبشكل عام يمكن القول أن حزمة الطاقة الأعلى تكون أكبر اتساعا وذلك مرجعه أن مستوى الطاقة الأعلى (الذي كون هذه الحزمة) يكون ذو نصف قطر أكبر وبالتالى يتأثر(يضطرب) بقوة . على النقيض ، فإن مستويات الطاقة السفلى المقابلة لمدارات تكون مرتبطة بقوة، الأمر الذي يجعلها تتأثر بشكل أقل . يبين الشكل) 2 (حزم الطاقة $2s2،p$ لفلز الليثيوم مرسومة كدالة لثابت الشبيكة a .

نلاحظ من الرسم أن اتساع الحزمة يزداد مع تناقص a ، كما هو متوقع، حيث أن المسافة الأصغر بين الذرات تؤدى إلى إضطراب أكبر. كما نلاحظ أيضا أنه عند $a < 6a_o$ ، حيث a_o هو نصف قطر بوهر، فإن الحزم $2s2،p$ تتسع لدرجة التداخل وبالتالي تتلاشى فجوة الطاقة بينهما.

نظرية بلوخ لحزم الطاقة) دالة بلوخ (

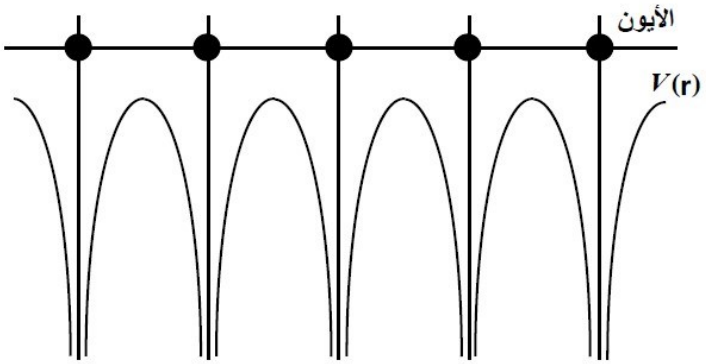
افترض العالم بلوخ أن الالكترونات تتحرك فى المواد المتبلورة تحت تأثير بئر جهد دورى ناتج عن تفاعل الالكترون مع كل الذرات الموجودة فى الصلب وتفاعل الالكترون مع باقى الالكترونات الأخرى . لذلك يمكن تعيين سلوك الالكترون فى البلورة من دراسة معادلة شرودينگر على الصورة الآتية:

[redacted]

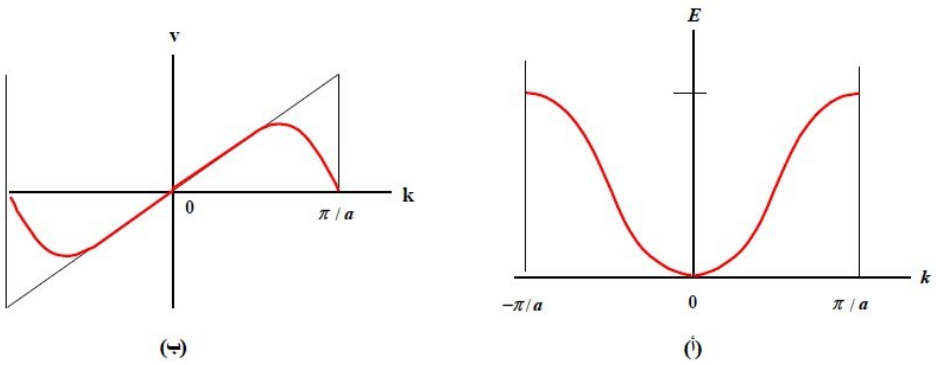
حيث $V(r)$ هو جهد البلورة الذي يرُى بواسطة الالكترون و $\psi(r)$ هي دالة الحالة و E طاقة الالكترون . إن $V(r)$ هو بئر جهد دوري يتضمن تفاعل الالكترون مع كل الذرات الموجودة فى الصلب بالإضافة إلى تفاعله مع باقى الالكترونات الأخرى . للجهد نفس التماثل الانتقالى للبلورة، أى أن:

$$V(r) = V(r + R) \qquad (2)$$

حيث R هو متجه الشبيكة الانتقالي . يبين الشكل) 3 (مخطط توضيحى لشكل هذا الجهد.



الشكل) 3 (مخطط لجهد البلورة كما يرُى بواسطة الالكترون



الشكل) 15 ( )أ(تركيب حزم الطاقة فى بعد واحد ،)ب(سرعة الالكترون المقابلة في الشبيكة فى بعد واحد .

وهذا يعني أن السرعة تتناسب مع ميل منحني الطاقة . ويتضح من الشكل أن، السرعة في البداية تزداد بشكل خطي) إبتثداء من نقطة الأصل وفي إتجاه حافة المنطقة (حتى تصل إلى قيمة عظمى ثم تتناقص إلى الصفر عند الحافة . ويمكن تفسير هذا السلوك كما يلي :

بالقرب من مركز المنطقة، يمكن تمثيل الالكترون بموجة مستوية ، $\psi_k \approx e^{ikx}$ ، ومع ذلك، يزداد تشتت الموجة الحرة بواسطة الشبيكة بزيادة k وتتولد موجة جديدة تتحرك إلى اليسار ويكون لها المتجه $k' = k - 2\pi/a$ ، حيث تتراكب هذه الموجة مع الموجة الأصلية k التي في إتجاه اليمين . ولهذا يمكن تمثيل الالكترون الأن بخليط من موجتين بالشكل التالي:

$$\psi_k \cong e^{ikx} + be^{-i(2\pi/a-k)x} \qquad (22)$$

حيث يوجد المعامل b من نظرية الإضطراب . وطبقا للميكانيك الكمي تكون سرعة هذه الموجة بالشكل :

[redacted]

حيث يعود الحد الأول إلى الموجة التي تتحرك إلى اليمين والحد الثاني إلى الموجة التي تتحرك إلى اليسار . عند قيم k الصغيرة يكون المعامل b صغيرا وتعطى السرعة بشكل أساسى بالمقدار $\hbar k/m$. وعند زيادة k يزداد تأثير التشتت وهكذا يصبح الحد الثانى في المعادلة اعلاه ملموسا . وحيث أن الحد الثانى سالب فإن تأثيره يعمل على تلاشى قيمة الحد الأول . وبالقرب من حدود المنطقة، تكون قيمة المعامل b كبيرة جدا ويكون التلاشى أكبر من الزيادة فى الحد الأول، ويؤدي ذلك محصلة تناقص في السرعة.
عند حدود المنطقة $(k = \pi/a)$ تكون شدة الموجة المشتتة مثل شدة الساقطة كنتيجة إنعكاس براك القوي ، اي ان $b = 1$ ومن المعادلة اعلاه تكون $v = 0$ وهذا يتفق مع الشكل) 15 - ب. (

الكتلة الفعالة The Effective Mass

لدراسة الكتلة الفعالة للإلكترون نستعيد معالجة حركة الالكترون في الصلب في وجود مجال كهربائي. يعجل الالكترون في المجال الكهربائي طبقا للمعادلة ،

[redacted]

حيث اخترنا معالجة حالة البعد الواحد . وحيث أن السرعة دالة في متجه الموجة فإنه يمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة ،

[redacted]

بالتعويض عن السرعة من المعادلة) 21 (وعن dk/dt من المعادلة [redacted] في المعادلة السابقة نحصل على:

[redacted]

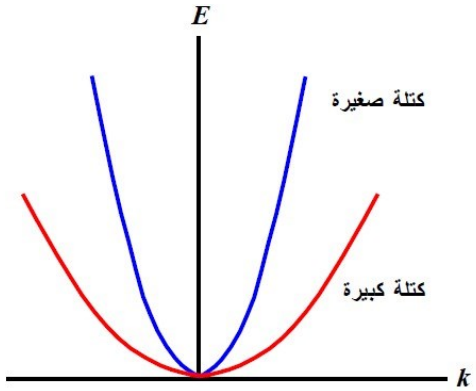
ولهذه المعادلة شكل قانون نيوتن الثانى وبالتالى يمكن تعريف الكتلة الفعالة ، m^* ، بالعلاقة:

[redacted]

وهكذا ، فإن حركة الكترون بلوخ فى وجود المجال الكهربائي يكون شبيه بحركة الالكترون الحر ولكن بكتلة فعالة تعطى بالمعادلة السابقة . يتضح من المعادلة) 25 (أن الكتلة الفعالة تتناسب عكسيا مع إنحناء حزمة الطاقة ، حيث يزيد الانحناء عندما تكون d^2E/dk^1 كبيرة ، أي عندما تكون الكتلة صغيرة ، كما يبين الشكل) 16 (

$E = \alpha k^1$ تتحقق ، حيث $\alpha = \hbar^2/2m^*$. ولكن مع إزدياد متجه الموجة k فإن الكتلة لاتبقى ثابتة بسبب انتهاء تحقق العلاقة التربيعية وتصبح m^* دالة في k . لاحظ من الشكل أنه بعد نقطة الانعكاس k_c تصبح m^* سالبة ، حيث تكون بالقرب من قمة الحزمة وأن القيمة السالبة للكتلة الفعالة يكون متوقعا .

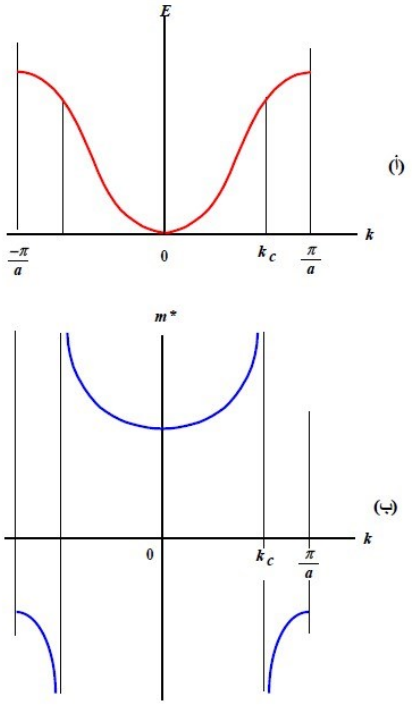
ويعتبر مفهوم الكتلة الفعالة من المفاهيم المهمة في فيزياء الحالة الصلبة حيث يمكن بواسطة معالجة الكترون بلوخ على غرار معالجة الالكترون الحر ، ومع ذلك ، يظهر الكترون بلوخ العديد من الخصائص الغير عادية والتي تعتبر مخالفة لخصائص الالكترون الحر .



الشكل

) 16 (العلاقة العكسية بين الكتلة وإنحناء حزمة الطاقة .

يبين الشكل) 17 (تركيب الحزمة والكتلة الفعالة محسوبة طبقا للمعادلة) 25 (من هذا الشكل يتضح أنه ، بالقرب من قاع الحزمة يكون للكتلة m^* قيمة ثابتة تقريبا وموجبة بسبب أن العلاقة التربيعية



الشكل) 17 ( )أ(تركيب حزمة الطاقة،)ب(اعتماد الكتلة الفعالة على k .

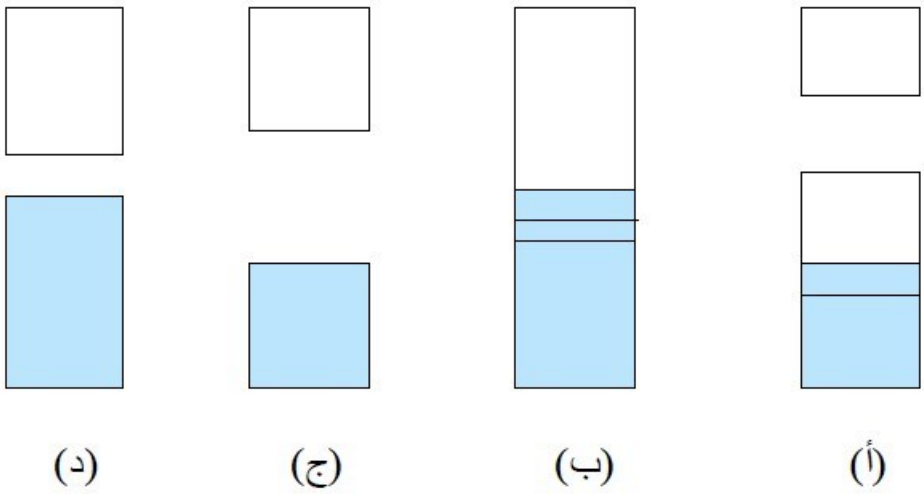
تصنيف المواد الصلبة) المعادن ، العوازل ، اشباه الموصلات (

إن الصفات الكهربائية للمواد الصلبة تتحدد بتركيب حزم طاقتها ومدى إنشغالها بالالكترونات .تنقسم المواد الصلبة إلى صنفين رئيسيين هما المعادن (الموصلات) والمواد العازلة . المعدن هو صلب يسرى فيه التيار الكهربائي عند تطبيق مجال كهربائي عليه ، بينما المادة العازلة لاتمرر التيار . ويمكن التمييز بين الصنفين استنادا إلى مفهوم ودور حزم الطاقة فى التوصيل الكهربائي . ينص هذا المفهوم على أن حزمة الطاقة الممتلئة تماما لاتحمل التيار الكهربائي حتى فى وجود المجال الكهربائي . وبناء على ذلك ، فإن الصلب يسلك سلوك المعدن عندما تكون بعض حزم الطاقة ممتلئة جزئيا . وحيث أن إشغال الالكترونات

لحزم الطاقة يتم وفقا لمبدأ" باولى "للإستبعاد فإن كل حزمة طاقة سوف تمتلئ بنفس كيفية امتلاء مستويات الطاقة فى الذرة الحرة . فعلى سبيل المثال ، تمتلئ مناسيب الطاقة فى ذرة الصوديوم (^{11}Na) حتى المستوي $3s$ ويكون التركيب الالكتروني لها على النحو ($1s^2 2s^2 2p^6 3s1^1$) . وحيث أن المستوي $3s$ يحتوي على الكترون واحد فإن هذا المستوي في ذرة الصوديوم يكون ممتلئ جزئيا(نصف ممتلئ أو نصف خال) . وعلى نفس الوتيرة تكون حزمة الطاقة الاخيرة فى صلب الصوديوم ممتلئة جزئيا .

تسمى أعلى حزمة طاقة مشغولة بالالكترونات بنطاق التكافؤ (valance band) بينما تسمى الحزمة الخالية التالية بنطاق التوصيل (conduction band) ، كما هو مبين بالشكل) 18 – أ . (إذا لم يكن نطاق التكافؤ ممتلئا تماما بالالكترونات يطلق عليه نطاق التوصيل أو أن نطاق التكافؤ يكون متداخلا مع نطاق الأعلى (التوصيل) ، كما يبين الشكل) 18 – ب (وفي هذه الحالة يكون من السهل رفع الكترونات التكافؤ إلى النطاق الاعلى ومن ثم تقوم بالتوصيل عند تطبيق مجال كهربائي. تسمى المواد التى لها التركيب السابق لحزم الطاقة بالموصلات (conductors) مثل المعادن وبعض الفلزات مثل الليثيوم والصوديوم وغيرها.

فى المواد العازلة يكون نطاق التكافؤ ممتلئ تماما ويكون نطاق التوصيل خال تماما بالاضافة إلى وجود فجوة طاقة كبيرة تفصل بين النطاقين ، كما هو مبين بالشكل) 18 – ج (، الامر الذي معه يتعذر انتقال الالكترونات من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل إلا عند تطبيق مجال كهربائي متناهي فى الكبر، لذلك تسمى هذه المواد بالعازلة أو رديئة التوصيل (insulators) . من أمثلة هذه المواد يوجد الماس وفيه يبلغ مقدار فجوة الطاقة حوالي $6eV$. على كل حال تكون فجوة الطاقة في المواد العازلة أكبر بكثير من 4 الكترون فولت .



الشكل

) 18 (تركيب حزم الطاقة فى المادة الصلبة

توجد بعض المواد العازلة مثل السيليكون والجرمانيوم ، على سبيل المثال ، لها تركيب يشبه تركيب الماس مع وجود فجوة طاقة صغيرة نسبيا) حوالي $1eV$ (، الشكل) 3 – د (. لذلك تكون هذه المواد رديئة التوصيل عند درجات الحرارة المنخفضة . وعند درجة حرارة الغرفة فإن نسبة قليلة من الالكترونات تكتسب طاقة حركية نتيجة التهيج الحراري وتتمكن من القفز من نطاق التكافؤ عبر فجوة الطاقة إلى نطاق التوصيل عند تطبيق مجال كهربائي مسببة تيار كهربائي ملموس ، لذلك تسمى مثل هذه المواد بأشباه

الموصلات (semiconductors) حيث تقع قيمة توصيليتها الكهربائية بين المواد الموصلة والمواد العازلة .