

الفصل السابع نموذج الالكترون الحر

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

ان الخواص الشائعة للمعادن تتمثل بتوصيلها الكهربائية والحرارية العالية حيث المقاومة النوعية الكهربائية $electrical\ resistivity$ للمعادن وعند درجة الحرارة الغرفة تتراوح بين $1.5\mu\Omega.cm$ للفضة (موصلة جيد) و $44.1\mu\Omega.cm$ للبلوتونيوم (موصل رديء) ان المقاومة النوعية في المعادن تزداد بزيادة درجة الحرارة بينما تظهر المقاومة النوعية في اشباه الموصلات سلوكاً معاكساً. حيث تنخفض المقاومة النوعية بارتفاع درجة الحرارة ان تميز الفلزات بالخصائص الفيزيائية يرجع الى تمتعها بتركيب ذري و بلوري يجعلها غنية بتركيز عالي من الالكترونات الحرة والتي تعتبر اساس مناقشه مختلف الخصائص الفيزيائية.

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

منشأ الكترونات التوصيل

الالكترونات التوصيل هي عباره عن الكترونات التكافؤ في الفلزات البسيطة. نفرض ذرة معزوله في عنصر معدني شحنة نواتها $(e Z_a)$ حيث Z_a يمثل العدد الذري، e شحنة الالكترون يحيط بهذه النواة عدد من الإلكترونات يساوي Z_a والشحنة الكلية للذرة $(-e Z_a)$ هناك عدد قليل من هذه الالكترونات مقدارها Z تكون مقيدة بصوره ضعيفه نسبيا مع النواة وتسمى بالالكترونات 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 تتحول الالكترونات التساهمية بصوره حرة بعيدة عن الذرات التي انفصلت عنها في المعدن ويطلق على هذه الالكترونات بالالكترونات التوصيل.

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

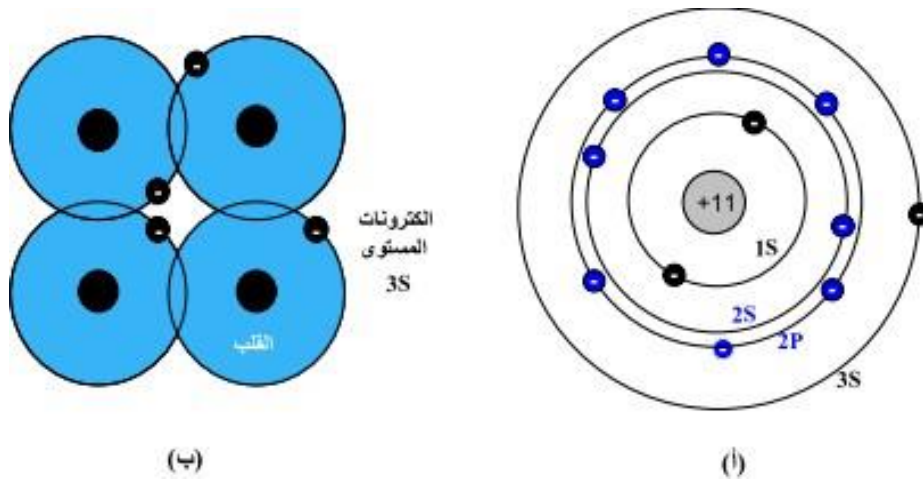
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ وبالتالي يحتوي المدار الاخير (3S) على الكترون واحد يسمى إلكترون التكافؤ.

عندما تقتارب 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 حرة في هذه الحاله يمكن تخيل ان كل ذرة الصوديوم تظهر على شكل جزئين:

الجزء الاول هو اللب او القلب الداخلي للذره ويحتوي النواه وبالإضافه الى 10 الكترونات موجوده في المدارات الثلاثه الاولى ($1s^2 2s^2 2p^6$)

الجزء الثاني عبارة الالكترون الحر الموحد في المدار الاخير (3S).

مما سبق يمكن القول بأن الإلكترونات 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 الإلكترونات 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 الإلكترونات والايونات

النموذج الكلاسيكي للإلكترونات الحرة (نموذج درود)

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

اهم الفرضيات التي استخدمها درود

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

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

3_ ان عمليه تصادم الإلكترونات في نظريه درود تؤدي الى تغير سرعه الإلكترونات بصورة فجائيه (كما في النظرية الحركية للغازات) ويعزى هذا التغير في سرعه الإلكترون الى ارتداده من الايونات

4_ افتراض درود ان الإلكترون يعاني تصادم (اي تغير مفاجيء في سرعته) و باحتماليه لوحده الزمن تساوي $\frac{1}{\tau}$ و ان الزمن τ يسمى ب الزمن الاسترخاء او معدل الزمن الحر و هو معدل الفتره الزمنية بين صادمين متعاقدين وهو لا يعتمد على موقع وسرعه الإلكترون، 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 بصورة عشوائية وبسرعه تتناسب مع درجة الحرارة عند منطقه التصادم ، وان ارتفاع درجة الحرارة تؤدي الى زياده سرعه 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:

أولاً : يكون غاز الالكترون الحر مشحوناً 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 جداً ، $10^{29} \text{ electron/cm}^3$ بينما يكون الغاز العادي هي حدود $10^{25} \text{ electron/cm}^3$ وبمقارنه حجم عدد الالكترونات (او الجزيئات) مع حجم البلورة (او الاناء في حاله الغاز العادي) نجد انه يمكن اهمال حجم الالكترونات

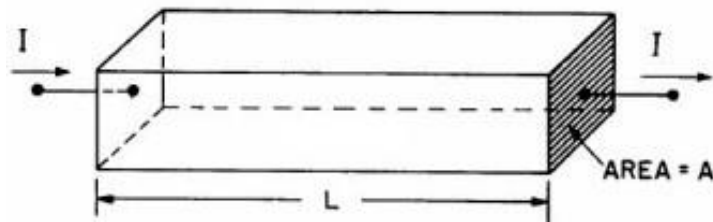
ثالثاً: يشبه غاز الالكترونات الحره الغاز العادي في كثير من الواجه منها: انه يمكن اهمال حجم مكوناته (حجم الالكترونات) مقارنة بالحجم الكلي الذي يشغله الغاز، ويمكن اهمال القوه المتبادله بين الالكترونات الحرة.

التوصيلية الكهربائية للفلزات طبقاً للنموذج 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 كهربائي V على سلك معدني فان فرق الجهد يسبب مرور تيار كهربائي، I ، داخل السلك طبقاً للعلاقة

$$I = V/R$$

حيث R المقاومة الكهربائية 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 ، R المقاومة الكهربائية و ρ المقاومة النوعية لمادة السلك وتعرف التوصيلية النوعية، σ ، بأنها مقلوب المقاومة النوعية ، ρ ، بمعنى $\sigma = 1/\rho$ وهي كمية فيزيائية تصف الخصائص الكهربائيه للمادة. ومن العلاقات أعلاه نحصل على

$$J = \sigma E$$

اي ان كثافته التيار في الموصل تتناسب مع شدة المجال الكهربائي المتكون عبر الموصل وهذا ايضا هو شكل من اشكال قانون اوم، يكون ثابت التناسب هو عبارته 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 $-e$ شحنة الالكترون، ونظر لتصادمات الالكترون مع مكونات الوسط، فسوف تتولد قوة احتكاك مقدارها $(-m^* \frac{v}{\tau})$ حيث v معدل سرعة الالكترون و τ زمن التصادم و m^* هي الكتلة الفعالة للالكترون.

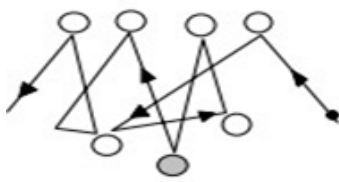
ان تأثير التصادم في صورته الاحتكاك او قوه اللزوجه يميل الى تخفيض السرعة. باستخدام قانون نيوتن الثاني نحصل على

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

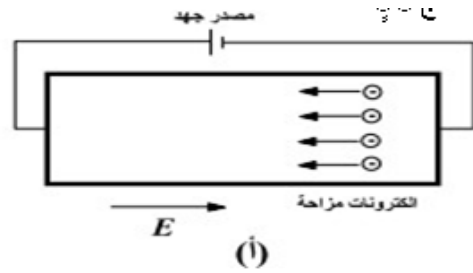
سوف نحل المعادله اعلا في حالة الاستقرار، اي عندما $\frac{dv}{dt} = 0$ وقد ذكرنا سابقا ان الالكترونات تتحرك بصوره عشوائية بعد التصادم، وعليه فان معدل سرعه الالكترون في حاله الاستقرار

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

وهذه تسمى بالسرعه الانجرافية (drift velocity) v_d . و تكون في عكس اتجاه المجال نظرا للشحنة السالبة للالكترون. وتتراكب هذه السرعة على سرعة اخرى اكبر بكثير وتعرف بالسرعة العشوائي (random velocity) V_r وتنتج الحركة العشوائية للالكترون، $V_d \gg V_r$ ، 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



(ب)



(أ)

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

بما ان الشحنة الكلية هي $-Ne$ لكل وحده حجم وحيث ان سرعة الانجراف للالكترون هي $v_d = -\frac{e\tau}{m^*} E$ فان كمية الشحنة 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 ($J=\sigma E$) يمكن الحصول على التعبير الأتي للتوصيلية الكهربائية

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

يتضح من هذه المعادلة ان التوصيلية تزداد بزيادة تركيز الالكترونات، N . كما يتضح ايضاً ان التوصيلية تتناسب عكسياً مع m^* وهذا منطقي لانه كلما زادت كتلة الجسيم كلما كان تحركه صعباً داخل الشبكية . وحيث ان τ هو الزمن بين تصادمين متتاليين اي متوسط زمن العمر الحر نلاحظ انه كلما كان τ اكبر فان الالكترونون يحتاجون زمن اكبر للتعجيل بواسطة المجال بين التصادمات وتكون سرعه الانجراف اكبر وبالتالي تزداد التوصيلية.

يمكن حساب التوصيلية الكهربائية بواسطة المعادلة اعلاه وذلك من معرفة قيمه المتغيرات في الطرف الايمن، τ ، متوسط زمن العمر الحر ، ويسمى ايضاً 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:

$$v_d(t) = v_{d_0} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

تبين هذه المعادلة ان السرعة الانجرافية تتناقص عند زياده زمن الاسترخاء وللحصول على بعض الملامح الفيزيائية بوضوح، يمكن كتابه زمن الاسترخاء على الصورة التالية،

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

حيث l المسافه بين تصادمين متتاليين و v_r هي السرعة العشوائية. وطبقاً لذلك 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 .

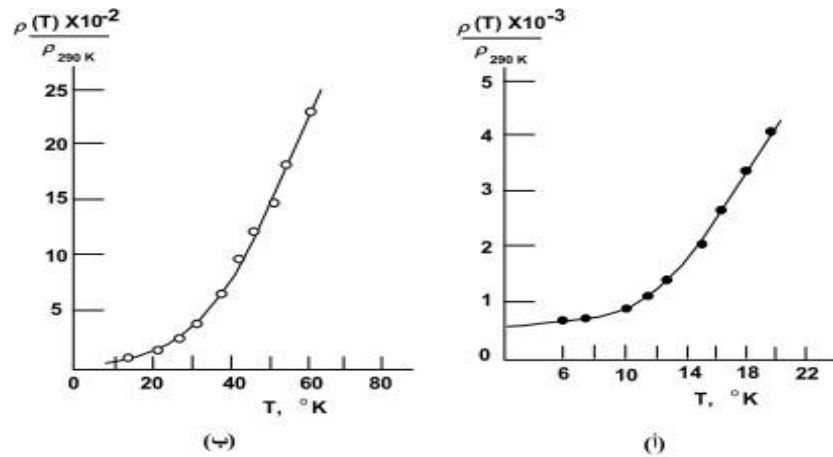
في هذا الفصل. تم ادخال زمن الأسترخاء في المعالجه الرياضيه نتيجه لوجود قوه الاحتكاك التي تعيق حركه الالكترون. وتعزى قوة الاحتكاك هذه الى وجود تصادمات للالكترونات مع ايونات الفلز اثناء حركته داخل الشبكية البلورية تؤدي الى تخفيض كميته حركة الالكترونات.

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

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

اعتماد التوصيلية الكهربائية على درجة الحرارة:

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



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

لتفسير هذا السلوك نستخدم التعبير الرياضي للمقاومة النوعية

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

في الحقيقة ان زمن التصادم τ هو مقدار احتمالية تشتت الالكترون (بواسطة التصادم) في وحده الزمن، بمعنى لو ان $(\tau = 10^{-16} \text{ s})$ 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 نتيجة اهتزاز ايونات الشبكية (الفوتونات) حول مواضع اتزانها نتيجة الأثر الحراري 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 (وهو لا يعتمد على درجة الحرارة) ويسمى المقاومة النوعية المتبقية (المتأخرة)، اما الجزء الآخر من المقاومة 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 اعلا تسمى بقاعدة ماتثيزين (Matthiessen rule) عند درجات الحرارة المنخفضة فأن التشتت بواسطة الفونونات يكون صغيرا ويمكن اهماله وتكون المقاومة النوعية $\rho \approx \rho_i$ وهي قيمة ثابتة.

ومع ارتفاع درجة الحرارة فان التشتت بواسطة الفونونات يصبح ذا قيمة 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 وتكون المقاومة النوعية $\rho \approx \rho_{ph}$ ، اي ان في مدى درجات الحرارة المرتفعة تزداد المقاومة النوعية زياده خطيه مع درجة الحرارة ومن المتوقع ان المقاومة النوعية نتيجة الشوائب ρ_i تزداد مع زياده تركيز الشوائب N_i ، حتى لو كان هذا التركيز صغيرا. مع العلم ان $\rho_{ph} \gg \rho_i$ عند التركيز الواطئ للشوائب ما عدا درجات الحرارة المنخفضة.

السعة الحرارية وفقا لنموذج الإلكترون الحر:

في نموذج غاز الإلكترون الحر يتم التعامل مع الكثرونات التوصيل كجسيمات حرة تخضع لقوانين الميكانيك الكلاسيكي. و حسب النظرية الحركية للغازات فان الجسيم الحر الممتز عند درجة الحرارة T يمتلك متوسط طاقة مقدارها $(2/3 k_B T)$ لذلك فان متوسط الطاقة لكل مول يكون:

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

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

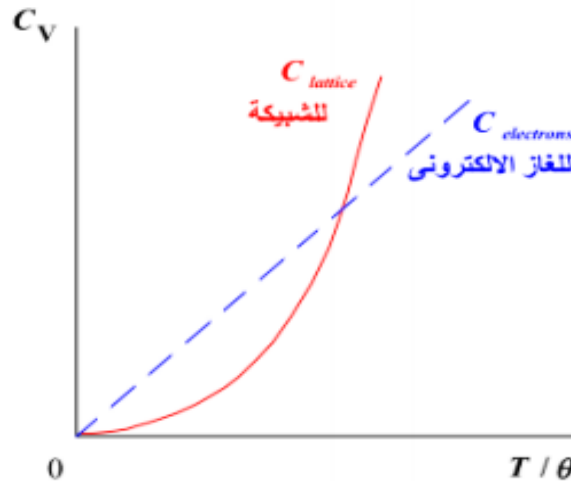
$$C_e = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} R$$

ويمكن كتابه السعة الحرارية الكلية للمعدن متضمنة الفوتونات بالصورة $C = C_{ph} + C_e$

عند درجة الحرارة العالية تصبح المعادلة السابقة بالشكل التالي :

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

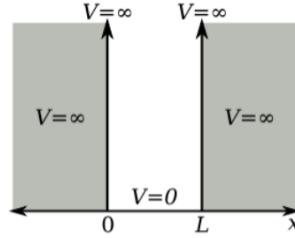
تبين النتائج العلمية اني السعة الحرارية للمعدن تساوي ($3R$) تقريبا عند درجات الحرارة العالية تماما كما في حالة المواد العازلة، بين ما تبين القياسات الدقيقة (والتي تستبعد مشاركة الإلكترونات في السعة الحرارية الكلية) ان (C_e) تكون اقل من القيمة التقليديه ($2/3R$) بمعامل قدرة 10^{-2} ولكشف هذا التناقض يجب 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 الإلكترون موجود في بئر جهد لانهاضي طاقه الجهد له داخل المعدن ثابتة 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 الكلاسيكية: استخدمت طاقة الإلكترون على اساس توزيع ماكسويل_بولتزمان، من العلاقة التالية:

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

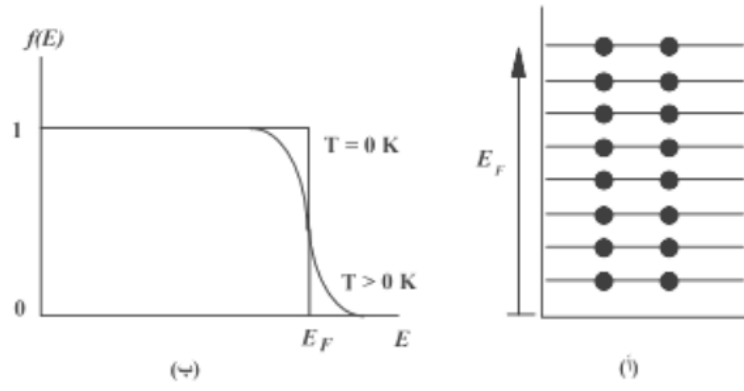
بينما النظرية الكمية لسمرفيلد اعتمدت التوزيع الكمي لفيرمي ديراك، وكما يلي:

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

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

$$\begin{aligned} \text{when } T = 0K &\Rightarrow f(E) = 1 \Leftrightarrow E \leq E_F \\ T = 0K &\Rightarrow f(E) = 0 \Leftrightarrow E \geq E_F \\ T = 0K &\Rightarrow f(E) = \frac{1}{2} \Leftrightarrow E = E_F \end{aligned}$$

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



أ_ مليء مستويات الطاقة بالالكترونات طبقا لمبدأ باولي

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

تسمى طاقة اعلى مستوي مشغول بطاقة فيرمي Fermi energy ومستوي الطاقة بمستوي Fermi level ويتم وصف توزيع الالكترونات بدلالة الطاقة بدالة تسمى دالة توزيع الطاقة energy distribution function وهي تمثل احتمال وجود الالكترونات عند طاقة معينة عندما ترتفع درجة حرارة النظام ($T > 0^{\circ}\text{K}$) 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 البعيدة الى الاعمق مما يدل على ان الحرارة لا تتوزع بالتساوي على الالكترونات كما في النظرية الكلاسيكية. يمكن استخدام دالة توزيع فيرمي ديراك أعلاه لحساب الطاقة 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 $E_F = 5 \text{ eV}$ و $T = 300 \text{ K}$ فان المعامل يكون $1/200$ ومن المدهش ان هذا التناقص الكبير في قيمة السعة الحرارية يتفق جيدا مع النتائج المعملية.

بما ان الالكترونات التي تقع في المدى KT من مستوي 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 الطاقة الممتصة لكل مول تكون تقريبا في

$$E = \frac{N_A (KT)^2}{E_F} \quad \text{حدود،}$$

كيف تكون السعة الحرارية بالشكل:

تعرف درجة حرارة فيرمي (T_F) من العلاقة $E_F = KT_F$. وباستخدام هذا التعريف يمكن كتابة السعة الحرارية على الصورة،

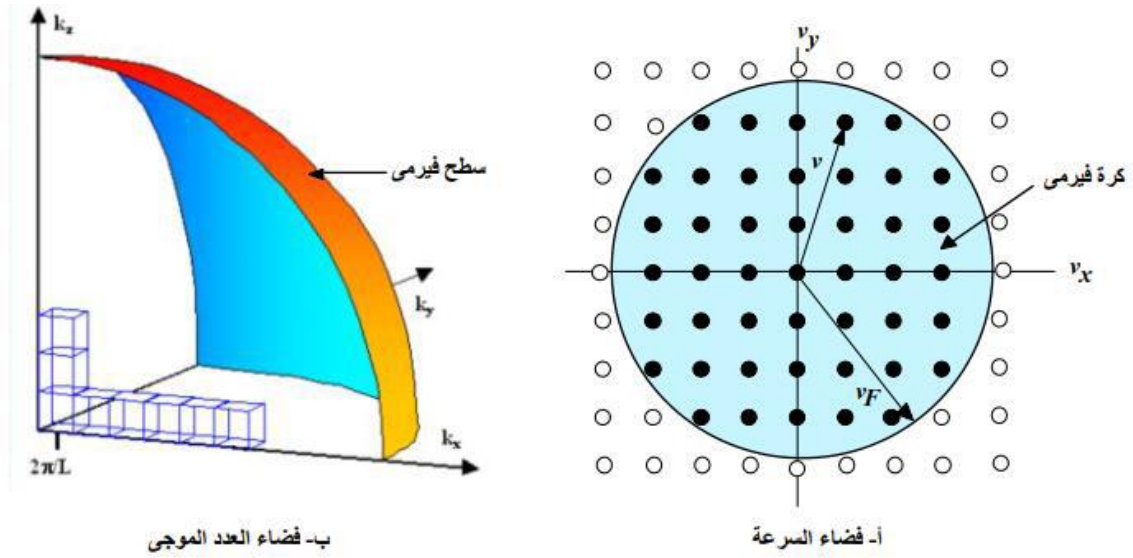
$$C_e = 2R \frac{kT}{E_F}$$

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

سطح فيرمي

ان الالكترونات في المعدن تكون في حالة حركة عشوائية 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 فيرمي سوف ندرس الالكترونات التوصيل في فضاء السرعة (v_x, v_y, v_z) وبما ان الالكترونات تتحرك بسرعة عشوائية مختلفة يمكن تمثيلها بفضاء العدد الموجي لمفهوم السطح فيرمي كما في الشكل ادناه:



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 $E_F = 5\text{eV}$ نجد أن $v_F = (2E_F / m^*)^{1/2} \approx 10^6 \text{ m.s}^{-1}$. وهكذا فان الالكترونات الموجودة عند سطح فيرمي تتحرك بسرعة كبيرة جدا، بالاضافة الى ان السطح فيرمي لا يعتمد على درجة الحرارة.

تتبعين 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:

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

تأثير سطح فيرمي على التوصيلية الكهربائية.

لدراسة تأثير 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 سرعته الانجرافية (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 تأثير بعضها بعضا ولكن يوجد عدد قليل من تأثير الالكترونات لا يتلاشى (الجزء المضلل من الشكل ب أعلاه) وبالتالي ينتج التيار الكهربائي الذي يكون مسؤول عن التوصيلية. وتركيزها هذه الالكترونات هو n وسرعه كل الكترون هي V_d لذا فان كثافته التيار الناتج هي $J = -enV_d$ بالتعويض عن سرعة فيرمي من قانون السرعة الانجرافية $v_d = -\left(\frac{e\tau}{m^*}\right)E$ نحصل على،

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

حيث τ_F هو زمن تصادم الالكترون الموجود عند السطح فيرمي لذلك يمكن كتابة التوصيلية الكهربائية على الصورة

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

المعادلة السابقة هي معادلة تقريبية ولا تختلف عن المعادلة التي حصلنا عليها و بالطريقه التقليديه فيما عدا انه تم استبدال زمن التصادم τ بزمن تصادم فيرمي τ_F . وهكذا يتبين ان الصوره الحقيقه للتوصيلية الكهربيه 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 عاليه كما ترى تعطي كلا الصورتين نفس النتيجة ولكن التصور الاخير هو الاكثر دقة.

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

التوصيلية الحرارية الالكترونية في المعدن

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

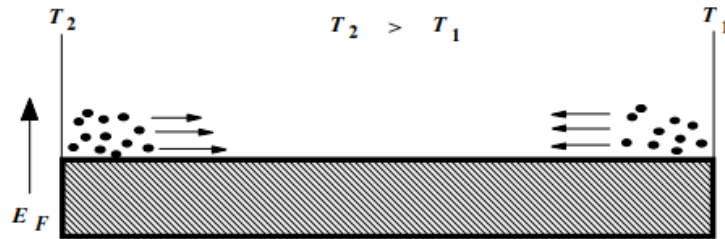
$$Q = -K \frac{dT}{dx}$$

حيث K تسمى التوصيلية الحرارية في المواد العازله تنتقل الحرارة اساسا بواسطة الفونونات، بينما في المعادن فانها يمكن ان تنتقل بواسطة كل من الالكترونات والفونونات ولهذا يمكن كتابة التوصيلية الحرارية على صورته مجموعة مشاركة كل من الالكترونات والفونونات على النحو،

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

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

يمكن توضيح كيف تحدث عملية التوصيل الحراري بواسطة الالكترونات بالشكل



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

عند الطرف الساخن T_2 (على اليسار من الشكل) تتحرك الالكترونات في جميع الاتجاهات ولكن جزء معين منها يتحرك الى اليمين ويحمل الطاقة الحرارية الى الطرف البارد T_1 . وبالمثل عند الطرف البارد T_1 (على اليمين من الشكل)، تتحرك الالكترونات في جميع الاتجاهات ولكن جزء معين منها يتحرك الى اليسار ويحمل الطاقة الحرارية الى الطرف الساخن وبالرغم من ان عدد الالكترونات التي تتحرك في اتجاهين متضادين يكون متساوياً الا انه في المتوسط تكون طاقة الالكترونات التي تتحرك من اليسار الى اليمين اكبر من طاقة الالكترونات التي تتحرك من اليمين الى اليسار وبالتالي فان المحصلة النهائية تكون انتقال الطاقة الى اليمين مسببه تيار حراري. لاحظ ان الطاقة الحرارية تنتقل بواسطة الالكترونات القريبه من سطح فيرمي وذلك لان الالكترونات الاخرى (الموجوده في العمق) تالشى تأثير بعضها بعض.

لحساب التوصيلية الحرارية بطريقه كميّه نستخدم العلاقة:

$$K = \frac{1}{3} C_V l v \dots\dots (1)$$

، حيث C_v الحراره النوعيه عند حجم ثابت و V 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 سمر فيلد) :

أولاً: حسب النظرية الكلاسيكية:

من علاقه التوصيليه الكهربائيه من عوض عن طول المسار الحر كالآتي. $l = \frac{m^* v}{N e^2} \sigma \dots\dots\dots (2)$ والسعه

الحراريه هي للالكترونات لذا نستخدم علاقه C_e وهي كما يلي $C_e = \frac{3}{2} N K_B \dots\dots\dots (3)$

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

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

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

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

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

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

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

ثانياً: حسب النظرية الكمية : يجب استبدال كل من C_v و L في العلاقه (1) أعلاه ب : C_e و V_{fe} على التوالي

$$K_e = \frac{1}{3} C_e l_F v_F \dots\dots\dots (8)$$

وباستخدام تعريف هذه الرموز:

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

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

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

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

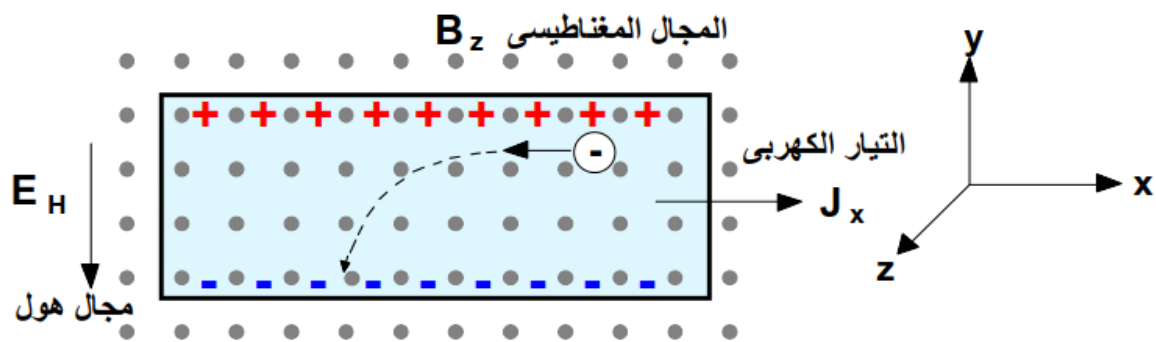
(ج) الحقيقة التي تطيح هذا النموذج ان بعض المعادن تظهر قيم موجبة لثبات هول مثل الزنك بدلا من القيم السالبة كما يتوقع هذا النموذج

ELECTRON MOTION IN A MAGNETIC FIELD حركة الالكترونات في المجال المغناطيسي

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

تأثير هول HALL'S EFFECT

عندما يمر تيار كهربائي كثافته J_x في سلك باتجاه محور x تحت تأثير 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 بتأثير هال ويمكن توضيحها بالشكل الاتي:



رسم توضيحي لمجال هال

لفهم هذا التأثير نفترض اولاً 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 تأثير 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 (نتيجة 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 لورنتز تستمر عمليه تراكم الشحنه حتى تساوي قوه هال (F_H) تماما مع قوه لورنتز و نحصل على حاله اتزان عند هذه الحاله تكون $F_L = F_H$ وبالتالي نحصل على،

$$-F_H = -e v_x B_z, \text{ so, dividing by } -e, \quad E_H = v_x B_z$$

ويسمى هذا المجال بمجال هال.

احيانا يكون من المفيد التعبير عن هذا المجال بكميات قابله للقياس ولذلك يتم التعبير عن السرعة V_x 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 شدة المجال المغناطيسي و يعرف ثابت التناسب $\left(\frac{E_H}{J_x B_z}\right)$ هذا بثبات هال ويرمز له عادة بالرمز R_H . وهكذا يكون ثابت هال على الصورة :

$$R_H = -\frac{1}{Ne}$$

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

من السمات الاخرى المفيدة لثابت هال والتي تعطي معلومات اضافية عن ماده هي ان اشارته 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 الموصلات) حيث يمكن كتابته معامل هال للفجوات التي تركيزها P كمايلي :

$$R_H = \frac{1}{Pe}$$

يبين التحليل السابق سماعهم العمليه انتقال الالكترونات في وجود المجال المغناطيسي وهي ان التيار نفسه المتدفق في اتجاه محور X 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