

الفصل الخامس: الإلكترونيات الحرة

النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة

نظرية درود

نموذج لورنتز

فشل النظرية الكلاسيكية

احصاء فيرمي ديراك للإلكترونات الحرة في ثلاث ابعاد

طاقة فيرمي

كثافة الحالات النوعية الإلكترونية

مقدمة:

أن عناصر المواد الصلبة تحتوي إما على أيونات موجبة أو سالبة أو على الكثرونات. فإذا أثر مجال كهربائي أو مغناطيسي على هذه الاجسام المشحونة، فإن حركتهم سوف تتأثر حيث تفقد الصفة العشوائية في الحركة وتصبح ذات حركة اتجاهية.

أهم العوامل التي تؤثر على حركة حاملات الشحنة في المواد الصلبة هي:

- 1- طاقة الكثرونات التكافؤ الموجودة في الغلاف الخارجي الإلكترونيات للذرة.
- 2- حركة برم الإلكترونيات في الذرة.
- 3- الهسترة التي تصحب المجال الكهربائي والمغناطيسي *Hysteresis*
- 4- البنية البلورية للمادة الصلبة

التوصيل الكهربائي للمواد الصلبة:

يعرف التوصيل الكهربائي في المواد الصلبة على أنه قابلية انتقال الشحنة الكهربائية من موقع إلى موقع آخر وتعتمد هذه على الأيونات والتي تتوقف قابلية حركتهم على نوع المادة الصلبة المكونة لهم والإلكترونات وكذلك الفراغات الإلكترونية *Electronic Vacancy*.

✓ تتكون الفراغات الإلكترونية في البنية البلورية ذات الأواصر التساهمية في حالة فقدان أحد الإلكترونيات من المزدوج الإلكتروني للأصرة.

✓ كما يتكون الفراغ الإلكتروني في المواد ذات الأواصر الأيونية عند كسر الاصرة الأيونية فيتكون في هذه الحالة الكثرون حر *Free electron* وفجوة *Hole* وتعتبر الفجوة شحنة موجبة على الرغم انها في الحقيقة نقص في الشحنة السالبة ضمن البنية البلورية.

✓ في التوصيل الأيوني تكون حاملات الشحنة *charge carriers* إما أيونات سالبة أو أيونات موجبة.

✓ أما في التوصيل الإلكتروني للمعادن تكون حاملات الشحنة هي الإلكترونيات.

ويرمز لمعامل التوصيل الكهربائي σ وهو حاصل ضرب عدد حاملات الشحنات (n) ومقدار

الشحنة q والتي تحملها حامل الشحنة والقابلية الحركية لحاملات الشحنة (μ) *mobility*، أي أن:

$$\sigma = nq\mu$$

تصنيف المواد الصلبة بالاعتماد على معاملات توصيلها الكهربائي:

1- الموصلات (مواد جيدة التوصيل الكهربائي) وهي المواد الفلزية (المعدنية) مثل النحاس الذي يكون معامل توصيله الكهربائي بحدود ($10^7 \text{ ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$).

2- اشباه الموصلات مثل السليكون والجرمانيوم وكبريتيد الرصاص الذي معامل توصيله بحدود ($10^2 \text{ ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$).

3- مواد رديئة التوصيل الكهربائي أو عازلة كهربائية مثل الابونيت ومعامل توصيله بحدود ($10^{-8} \text{ ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$).

التوصيل الإلكتروني في الفلزات:

- يمتاز المعدن من وجهة النظر الفيزيائية بامتلاكه سطح فيرمي. ومن الخواص الشائعة للفلزات توصيلها الكهربائي والحراري الجيد.
- تتميز بالمتانة *Strength* له متانة عالية عادةً (ذرات الجوار الأول كثيرة وبذلك تتكون اواصر وفرتها تجعل متانة المعدن عالية).
- لمعان و مطاوع للطرق والسحب و كثافة عالية
- تمتاز بالعاكسية الضوئية *Optical reflectivity* المسؤولة عن تمييز الفلزات بمظهرها البراق.
- ومن بين هذه الصفات نقطة الانصهار والكثافة والصلابة والصلادة وقابلية الطرق.
- تتبلور المعادن الصلبة عادة بثلاث تراكيب هي
- تركيب *bcc* مثل معدن الليثيوم *Li*
- و تركيب *fcc* مثل معدن النحاس *Cu*
- و تركيب *hcp* مثل معدن الزنك *Zn*

تعتمد الصفات الفيزيائية للفلزات (المعادن) على:

- البنية الذرية
- والمتغيرات الذرية *Atomic Parameters* لذرات الفلزات واهمها عدد الكترونات التكافؤ *Valance electrons* لكل ذرة.

ومن البديهي ان تنشذ اعداد قليلة من المعادن عن الأكثرية الساقحة حيث نجد معادن الكاليوم

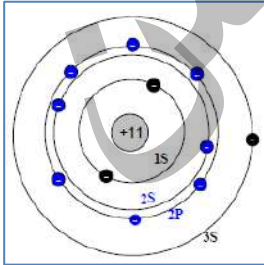


Ga ومعدن الزئبق *Hg* يمتلكان نقطة انصهار واطنة. ان كلا من هذين المعدنين يمتلك تركيباً بلورياً غير اعتيادي ويعتقد ان الكترونات التكافؤ لا تسهم كلها في عملية الترابط في هذين المعدنين عندما يكونان في حالة الصلابة. علماً ان الزئبق يتجمد عند (-36.9 درجة مئوية). بينما الكاليوم ينصهر عند درجة أعلى من درجة حرارة الغرفة قليلاً (درجة انصهاره 29.6 درجة مئوية). والصورة التالية توضح ذوبان معدن الغاليوم بدرجة حرارة جسم الإنسان.

الكترونات التكافؤ وهي الإلكترونيات التي تشغل الغلاف الخارجي للذرة الحرة التي تستعمل لربط الذرات بعضها ببعض لتنشأ بلورة. أما عدد الكترونات التكافؤ فيختلف من عنصر إلى آخر ولكن يكون دائماً أقل من العدد اللازم لإشباع او ملء الغلاف الخارجي لذرة حرة.

منشأ الكترونات التوصيل:

ابسط أنواع المعادن هو الصوديوم *Na* ذو تركيب *bcc* وسنفرض بانه لدينا غاز صوديوم عبارة عن مجموعة من ذرات حرة متعادلة الشحنات كل ذرة تملك (11) الكترون (*Na: 1s^2 2s^2 2p^6 3s*) وتتوزع مدارياً حول النواة ونلاحظ ان الإلكترونيات الأخير *3s* وحده في المدار الخارجي (القشرة الذرية الثالثة) والذي يكون مقيداً بصورة غير محكمة (او غير مستقرة) بينما بقية



الكترونات العشرة *1s^2 2s^2 2p^6* والتي تمثل الكترونات اللب او الكترونات القلب للذرة تحتل القشرة الذرية الأولى والثانية والتي يحتوي عليها التركيب المستقر.

الان عند تقريب ذرات الصوديوم الحرة بعضها من بعض لتشكيل معدن الصوديوم. في حالة الصلابة تتراكم كل ذرتين متجاورتين او تتشابك قليلاً وهذا يعني ان الكترون التكافؤ لذرة ما *3s* لم يعد مقيداً لأيون خاص بمفرده بل يكون

منتظماً في الوقت نفسه الى كلا الايونين المتجاورين *Na^+*. ويمكن تعميم هذه الفكرة لتشمل كل الذرات التي تؤلف بلورة صوديوم كاملة. اذ باستطاعة هذه الإلكترونيات والالكترونات المشابهة له الحركة من ايون الى ايون اخر مجاور له ثم الى ايون اخر مجاور للأيون الأخير وهكذا. ان هذا الإلكترونيات المتنقل الذي يدعى الكترون تكافؤ يصبح نفسه ما نسميه الكترون توصيل في المعدن.

الكترونات التوصيل: جميع الكترونات التكافؤ لذرات المعدن المتشابكة تصبح الكترونات توصيل في البلورة الحاصلة من تلك الذرات. وهذه الالكترونات تستطيع حمل تيار كهربائي تحت تأثير مجال خارجي. أي ان التوصيل يكون ممكناً عند توافر اعداد كبيرة من الالكترونات غير المقيدة وغير المحصورة في مكان او موضع معين وغير المرتبطة بذرة خاصة بل تنتشر في كل البلورة المعدنية ولهذا سميت هذه الالكترونات بالالكترونات التوصيل.

أي انه يطلق على الكترونات التكافؤ لذرة حرة **بالكترونات التوصيل** في الفلزات البسيطة مثل الصوديوم والليثيوم والفلزات الثمينة مثل الذهب والفضة والنحاس.

ان عدد الكترونات التوصيل في فلز لوحدة الحجم يساوي عدد الكترونات التكافؤ لذرة الفلز الحرة مضروبة في عدد الذرات لوحدة الحجم، ويعبر عن ذلك رياضياً بـ

$$n = Z \left(\frac{\rho}{M} \right) N_A \quad (\text{اعداد الكترونات التوصيل او التركيز الالكتروني})$$

حيث ان: Z التكافؤ الذري، ρ كثافة الفلز، M الوزن الذري للفلز، N_A عدد أفوكادو.

مع الاخذ بنظر الاعتبار فيما اذا كانت الذرة أحادية التكافؤ او ثنائية التكافؤ حيث:

- **في الذرات الأحادية التكافؤ** مثل البوتاسيوم k ، النحاس Cu ، الذهب Au : يكون عدد الكترونات التوصيل مساوياً لعدد الذرات الأحادية التكافؤ.
- **في الذرات ثنائية التكافؤ** مثل الزنك Zn ومغنيسيوم Mg و الكادميوم Cd : يكون عدد الكترونات التوصيل مساوياً لضعف عدد الذرات المشاركة في تكوين المعدن (أي ضعف عدد الذرات).

غاز الالكترون الحر: يطلق على الكترونات التوصيل مصطلح **الغاز الالكتروني الحر** *free electron gas*

وذلك بسبب اعتبار حركة الكترونات التوصيل بكل حرية داخل البلورة وهذا يشبه حركة ذرات الغاز المثالي في حيز مغلق.

يختلف الغاز الالكتروني الحر في الفلز عن الغازات الاعتيادية ببعض الصفات المهمة:

- 1- يكون الغاز الالكتروني الحر ذا شحنة سالبة بينما تكون جزيئات الغاز الاعتيادية متعادلة الشحنة في الغالب ولذلك يمكن اعتبار الغاز الالكتروني الحر في فلز مثل بلازما *Plasma* مادة عالية التأين، فيها اعداد متساوية من النويات الذرية المؤينة والالكترونات الحرة.
- 2- يكون تركيز الالكترونات في المعادن كبيراً جداً حوالي $10^{28} \times 2$ لكل متر مكعب، حيث يعتمد تركيز الالكترونات (أي كثافة الغاز الالكتروني الحر) على مواقع الذرات الفلزية في الجدول الدوري بينما يكون تركيز الغاز الاعتيادي حوالي 10^{25} جزيئة لكل متر مكعب.

نظريات الغاز الالكتروني الحر (نظريات الإلكترونات الحرة):

أن خاصية التوصيل الكهربائي والحراري للمواد الفلزية تعتمد على الكترونات التكافؤ او الغاز الالكتروني الحر. وقد وضعت نظريات مختلفة لتفسير تصرف الغاز الالكتروني الحر في المواد الفلزية (المعدنية). ولقد تطورت هذه النظريات ومرت بثلاثة مراحل:

- 1- **النظرية الكلاسيكية للغاز الالكتروني الحر:** وضعت من قبل العالمين درود *Drude* ولورنتز *Lorentz* وقد افترضوا فيها أن الفلزات تحتوي الكترونات حرة تخضع في حركتها لقوانين الميكانيك الكلاسيكي.
- 2- **النظرية الكمية للغاز الالكتروني الحر:** وضعها العالم سمر فيلد *Sommerfeld* عام 1928 حيث فرض بان الالكترونات الحرة في الفلزات تخضع لقوانين ميكانيك الكم.
- 3- **نظرية الحزم:** وقد درست من قبل العالم بلوخ *Bloch* عام 1928 وكرونك ويني *Kronig* - *Penney* حيث اعتبروا حركة الالكترونات في مجال جهد دوري *Periodic Potential field* ناشئ عن الشبيكة. وسنشرحها في الفصل القادم.

الصفات الأساسية للمعادن: في درجة حرارة الغرفة يمتاز المعدن

- (1) يخضع لقانون اوم ($J = \sigma \vec{E}$) عند ثبوت درجة الحرارة.
- (2) موصل جيد للكهربائية $\sigma = 10^6 - 10^8 (\Omega \cdot m)^{-1}$
- شبه الموصل $\sigma = 10^{-4} - 10^5 (\Omega \cdot m)^{-1}$
- المادة العازلة $\sigma = 10^{-16} (\Omega \cdot m)^{-1}$
- (3) جيد التوصيل للحرارة: وذلك لإملاكه توصيلية حرارية الكترونية عالية (K_{el})
- (4) النسبة بين التوصيلية الحرارية الالكترونية الى التوصيلية الكهربائية يدعى عدد لورنس (يعرف بقانون وايدمان - فراتر)

$$L = \frac{K_{el}}{\sigma T} = 2.45 \times 10^{-8} \text{ watt - ohm/deg}^2$$

- (5) عند درجات الحرارة الواطئة تبلغ قيمة التوصيلية الكهربائية قيمة الهضبة حيث يكون لتأثير الشوائب وعيوب الشبكة دورها الأساسي في التحكم وضبط تلك القيمة. علماً ان المقاومة الكهربائية (المقاومة الكهربائية النوعية) هي مقلوب التوصيلية الكهربائية $[\rho (\Omega \cdot m) = \frac{1}{\sigma} (\Omega \cdot m)^{-1}]$. وحيث ان اسهام شوائب المعدن وعيوب الشبكة في المقاومة الكهربائية هو كمية ثابتة عند جميع درجات الحرارة بموجب قاعدة ماثيزين *Mathiessen* التي تنص على ان المقاومة الكهربائية العائدة الى الشوائب لا تعتمد على درجة الحرارة عندما يكون تركيز الشوائب صغيراً.

$$\rho = \rho_0 + \rho(T)$$

- حيث ρ_0 تمثل اسهام الشوائب في المقاومة الكهربائية وهي كمية ثابتة لا تتغير بتغير درجة الحرارة. اما $\rho(T)$ فتمثل المقاومة الكهربائية لمعدن نقي خال من الشوائب وهو يعتمد على درجة الحرارة ويعود الى المقاومة الناجمة عن حركة الشبكة وقيمه تتناقص للصفر عند $0K$ وبهذا تقترب التوصيلية الكهربائية للمعدن النقي من اللانهاية عند $0K$.

- (6) تتناقص المقاومة الكهربائية (المقاومة الكهربائية النوعية) (ρ) تبعاً لزيادة الضغط لمعظم المعادن. علماً ان المقاومة الكهربائية (المقاومة الكهربائية النوعية) هي مقلوب التوصيلية

$$\rho (\Omega \cdot m) = \frac{1}{\sigma} (\Omega \cdot m)^{-1}$$

- (7) تسهم التأثيرات في المقاومة الكهربائية في كل من السبائك والمعادن ذات المغناطيسية الحديدية أي الفيرومغناطيسية.

- (8) عند درجات حرارة واطئة جدا يصبح نصف عدد العناصر المعدنية تقريبا موصلات فائقة.

- (9) تكون الحرارة النوعية الالكترونية والقابلية البارامغناطيسية لغاز الكتروني حر صغير جداً. لكن الحرارة النوعية الالكترونية تتناسب مع درجة الحرارة بالكلفن بينما القابلية البارامغناطيسية تبقى ثابتة عن تغيير درجة الحرارة.

التوزيع الكلاسيكي للسرعة (توزيع ماكسويل - بولتزمان):

إن إحدى أهم تطبيقات قانون توزيع ماكسويل - بولتزمان هي إيجاد سرعة الجزيئية في الغاز. وبما أننا اعتبرنا أن الغاز الإلكتروني الحر يشابهه الجزيئية في الغاز، فعليه نحاول الآن إيجاد سرعة الغاز الإلكتروني الحر. أن الجزيئات في الغاز المثالي تتفاوت قيم سرعاتها بين الصفر ومالا نهائية، ولكن لمعظمها سرعة متوسطة تعبر عن حالة الغاز. قد تتغير سرعة أي جزيئة نتيجة لتصادمها مع غيرها أو مع جدران الوعاء ولكن يبقى ثابتة عدد الجزيئات التي لها سرعة في المدى v و $v + dv$ ويظل هذا العدد لا يتغير مع الزمن. ولأجل حساب عدد الجزيئات الواقعة ضمن المدى v و $v + dv$ يجب علينا أن نعتبر الغاز في حالة اتزان حراري أي أن درجة حرارته ثابتة. وكذلك خضوع الجزيئات لقوانين الاحتمالية بسبب الحركة العشوائية للجزيئات. **حيث أن (S) تمثل الانطلاق speed (مقدار السرعة) أي سرعة الاتجاهية وهي القيمة العددية للسرعة V ولذلك يمكن كتابة:**

$$s^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

وعلى هذا الأساس تكون احتمالية الانطلاق s بغض النظر عن اتجاه هذا الانطلاق في المدى من s إلى $s + ds$. أن معدل الطاقة لكل الكترون في توزيع بولتزمان يساوي:

$$\frac{3}{2} K_B T = \frac{1}{2} m (S_{RMS})^2$$

حيث أن S_{RMS} تمثل جذر متوسط مربع مقدار السرعة (الانطلاق) أي أن

$$S_{RMS} = \left(\frac{3K_B T}{m} \right)^{1/2}$$

فعند الدرجات الحرارية الاعتيادية تكون قيمة جذر متوسط مربع السرعة حوالي 10^5 متر لكل ثانية.

النظرية الكلاسيكية للإلكترونات الحرة:

قام العالم الألماني درود *Drude* بوضع النظرية الكلاسيكية للغاز الإلكتروني الحر في سنة (1900) حيث قام بمسح شامل لخواص المادة البصرية، وفي عام 1905 طور العالم لورنتز *Lorentz* نظرية درود والتي تدعى في الغالب بنظرية درود - لورنتز *Drude - Lorentz*

نظرية درود:

تعد نظرية درود أول نظرية كلاسيكية بسيطة للغاز الإلكتروني الحر في الفلزات.

فرضيات درود

- افترض درود البنية البلورية لأي فلز على أنه رص من قلوب الأيونات الموجبة يتخللها عدد كبير من الإلكترونات الحرة الناتجة من مساهمة كل ذرة في الفلز بالكترين أو أكثر ويطلق على هذه الإلكترونات بالكترونات التكافؤ أو الكترونات التوصيل والتي تمثل الغاز الإلكتروني الحر.
- هذه الإلكترونات هي التي تتأثر بالمجالات الكهربائية والمغناطيسية.
- افترض أن الإلكترونات السالبة الشحنة تتصرف كجزيئات متعادلة لغاز مثالي.
- أهمل وجود المجال الدوري (بسبب دورية الشبكة) الذي تتحرك فيه الإلكترونات.
- افترض أن الكترونات التوصيل تُستطار *scattered* نتيجة تصادمها العشوائي بقلوب الأيونات الموجبة أي أن معدل سرعتها بعد كل تصادم مباشرة يساوي صفراً.
- عند تسليط مجال كهربائي خارجي على فلز (معدن) تكتسب الإلكترونات تعجلاً أي تتغير قيمة أو اتجاه سرعة انجراف الإلكترونات *Drift velocity* أو كل من القيمة والاتجاه.

ولكن هذا التغيير يباد ويُستأصل عند كل تصادم بين الإلكترونات وقلوب الأيونات الموجبة، أي أن الإلكترون يفقد جمع طاقته التي اكتسبها بواسطة المجال الكهربائي المسلط وأن سرعته بعد التصادم تكون عشوائية ليس لها علاقة باتجاه حركته قبل التصادم وكأن اصطدام الكتل بقلب أيون موجب يسبب للإلكترون بعد التصادم مباشرة فقدان تصرف حالته الحركية قبل التصادم. أن هذا يعني التغيير في سرعة الإلكترون يظهر فقط خلال فترة بين تصادم وآخر ولذلك يزداد تأثير المجال الكهربائي المسلط على الإلكترونات التوصيل كلما ازدادت الفترة الزمنية بين تصادمين متتاليين وتدعى هذه الفترة

بمتوسط الزمن الحر أو **متوسط زمن المسار الحر** τ_m **mean free time**

ويطلق كذلك على τ_m **بزمن الاسترخاء** **relaxation time** يعرف τ_m بأنه معدل الزمن اللازم الذي يستغرقه إلكترون لقطع المسافة بين تصادمين متعاقبين. **معدل سرعة الانجراف تعطى:**

$$\Delta \bar{V} = \left(-\frac{e\bar{E}\tau_m}{m} \right)$$

أما إذا فرضنا أن الفلز يحتوي على عدد (n) من الإلكترونات لكل متر مكعب، وأن جميعها تتحرك بسرعة انجراف ثابتة $\Delta \bar{V}$ في مجال كهربائي \bar{E} ، فعليه تكون كثافة التيار الكهربائي:

$$J = (-en\Delta \bar{V}) = \frac{ne^2\tau_m}{m} \bar{E} = \sigma \bar{E} \quad \text{وحيث} \quad J = \sigma \bar{E}$$

حيث أن:

$$\sigma = ne^2\tau_m/m$$

تمثل σ معامل التوصيل الكهربائي وهي كمية موجبة غير اتجاهية. إن العلاقة التي تربط \bar{E}, \bar{J} هي علاقة خطية ومنها يمكن تقدير قيمة معامل التوصيل الكهربائي وبدلالة المقادير المعروفة n و m و τ_m و e .

ويمكن التعبير عن قيمة معامل التوصيل الكهربائي σ باستخدام الحركية الانجرافية *Drift mobility* والتي تعرف على أنها السرعة الانجرافية المنتظمة لكل وحدة مجال كهربائي أي أن:

$$\mu = \frac{\Delta \bar{V}}{\bar{E}} = \frac{e\tau_m}{m}$$

ويتعويض هذه المعادلة في المعادلة السابقة، نحصل على:

$$\sigma = ne\mu$$

ويمكن كتابة المعادلة $\sigma = ne^2\tau_m/m$ بدلالة متوسط المسار الحر ودرجة الحرارة.

متوسط المسار الحر الإلكتروني λ على أنه المسافة التي يتحركها أي إلكترون توصيل بفاعلية انطلاقه الحراري (S_{th}) خلال متوسط الزمن الحر τ_m

ويقصد بالانطلاق الحراري (S_{th}) انطلاق إلكترون عند حركته من مركز استطارة إلى مركز استطارة أخرى. أي أن

$$S_{th} = \frac{\lambda}{\tau_m} = \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

وبتعويض $\tau_m = \frac{\lambda}{S_{th}}$ من المعادلة الأخيرة في $\sigma = ne^2\tau_m/m$ وبعدها نعوض عن قيمة S_{th} من المعادلة الأخيرة فنحصل على:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau_m}{m} = \frac{ne^2\lambda}{mS_{th}} = \frac{ne^2\lambda}{(3mk_B T)^{1/2}}$$

وهكذا يمكن التعبير عن معامل التوصيل الكهربائي بموجب نظرية درود بالصيغ الثلاثة الواردة في المعادلة الأخيرة. تبين المعادلة الأخيرة أن معامل التوصيل الكهربائي مع (σ) تتناسب طردياً مع $(T^{-1/2})$ وفوق مدى واسع من درجات الحرارة. ولقد وجد أنه عند تبريد الفلز إلى درجات حرارة واطئة أن معامل التوصيل الكهربائي يزداد بموجب الدالة (T^{-5}) قبل الوصول إلى مستوى مستقر *Plateau* وبهذا تفشل نظرية درود في تفسير النتائج عند درجات الحرارة الواطئة وذلك لأن الكثرونات التوصيل لا تتصرف تماماً كجزيئات الغاز المثالي وأن الإلكترونات لا ترتد عن اصطدامها بقلوب الأيونات الموجبة....

التوصيل الحراري للغاز الإلكتروني الحر:

يعرف التوصيل الحراري الإلكتروني على أنه انتقال الطاقة الحرارية للإلكترونات الحرة في الفلزات ويرمز لها بالرمز K_{el} . إن التوصيل الحراري بواسطة الفونونات الموجودة في الفلزات يمكن إهمالها وذلك لوفرة الكثرونات التوصيل بشكل كبير جداً وهي التي تسيطر على عملية التوصيل الحراري. يمكن تطبيق فرضيات درود بشأن طبيعة حركة الكثرونات التوصيل في فلز، المستخدمة في حساب معامل التوصيل الكهربائي وفي حساب معامل التوصيل الحراري للغاز الإلكتروني الحر. وسوف نستخدم العلاقة التالية:

$$K_{el} = \frac{2}{3}\tau_m S^2 C_{el}$$

حيث أن C_{el} تمثل الحرارة النوعية الإلكترونية الكلاسيكية لغاز الكثروني عند ثبوت الحجم. وتعطى بالعلاقة التالية:

$$C_{el} = \frac{3}{2}K_B n$$

فبتعويض المعادلة C_{el} والمعادلة S_{th} في معادلة K_{el} نحصل على:

$$K_{el} = \frac{2}{3}\tau_m S^2 C_{el}$$

$$K_{el} = \frac{2}{3}\tau_m (S^2) (C_{el}) = \frac{2}{3}\tau_m \left(\frac{3k_B T}{m}\right) \left(\frac{3}{2}K_B n\right)$$

$$K_{el} = nK_B \tau_m S^2 = \left(\frac{3n\tau_m K_B^2 T}{m}\right)$$

ان النسبة بين معامل التوصيل الحراري الالكتروني K_{el} ومعامل التوصيل الكهربائي σ لكل درجة حرارة يعرف **بعدد لورنز Lorenz number** ويعطى بهذه العلاقة:

$$L = \frac{\text{معامل التوصيل الحراري}}{\text{معامل التوصيل الكهربائي}}$$

$$L = \frac{K_{el}/\sigma}{T} = 3 \left(\frac{K_B}{e} \right)^2$$

$$= 2.2 \times 10^{-6} \left(\frac{\text{Volt}}{\text{Kelvin}} \right)^2$$

تبين المعادلة (6.33) ان عدد لورنز كمية ثابتة لا تعتمد على عدد الكترونات التوصيل ولا على كتلة. ولا بد من الإشارة الى ان عدد لورنز المحسوب في المعادلة (6.33) هو بناءً على النظرية الكمية بينما وجدت قيمة عدد لورنز حسب النظرية الكلاسيكية بـ $1.1 \times 10^{-6} \text{ Volt/Kelvin}$.

نظرية لورنتز للتوصيل الكهربائي:

لقد عمل العالم لورنتز عام 1905 على تطوير نظرية درود للغاز الإلكتروني الحر حيث دحض فرضيته التي تنص على أن الإلكترونات الحرة في الفلز لها انطلاق حراري واحد.

فرضيات لورنتز:

- **فرض** أن الغاز الالكتروني الحر في الفلز يكون في حالة اتزان حراري ويمتلك سرعة تخضع لدالة توزيع السرعة f_0 (انظر المعادلة 6.8) عند غياب تأثير أي مجال كهربائي خارجي وكما هو مبين في الشكل (6.5a).
- ومن اجل تبسيط معادلة بولتزمان سوف نفترض أن الفلز يكون متجانس البنية البلورية وعند ذلك تكون غير معتمدة على الاحداثيات المكانية.
- فعند تسليط مجال كهربائي على الفلز، سوف ينتج عن ذلك انجراف الالكترونات بشكل متمائل، وينشأ تبعاً لذلك نظام جديدة أو دالة جديدة لتوزيع السرعة ويطلق عليها f وتختلف تماماً عن دالة توزيع السرعة f_0 التي تكون في حالة الاتزان الحراري وفي حالة غياب المجال الكهربائي.
- لقد **فرض** لورنتز أن الازاحة الاجمالية للدالة f عن موقعها والناجمة عن تأثير المجال يكون صغيرة بالمقارنة بقيمة الجذر التربيعي المتوسط مربع الانطلاق S_{rms} وكما أن التشوية الذي يحدث عن التوزيع يكون صغيرة جداً.
- وقد **افترض** لورنتز أن استطارة الالكترونات تكون مرنة عند تصادمها مع صفوف القلوب الايونية الموجبة الساكنة نسبية، حيث يكون التغيير في طاقة الكترون طفيفة جده بسبب الفرق الشاسع بين كتلة الالكترون وكتلة القلب الأيوني الموجب.

ولا يعتمد متوسط المسار الحر λ على انطلاق الالكترون

$$\tau_r = \frac{\lambda}{S}$$

نحصل على معامل التوصيل الكهربائي σ .

$$\sigma = \frac{4ne^2\lambda}{3(2\pi mK_B T)^{1/2}}$$

ان المعادلة تعطي معامل التوصيل الكهربائي للفلز بموجب نظرية لورنتز للغاز الالكتروني الحر وهي تشبه بصورة عامة صيغة معادلة درود لمعامل التوصيل الكهربائي.

ان الفرق بين العالمين هو $\left(\frac{3\pi}{8}\right)^{1/2}$ ويساوي (1.09) في حالة تشابه درود ولورنتز في تعريفهما لمتوسط المسار الحر λ .

إن معادلة النقل لبولتزمان المستخدمة بموجب نظرية لورنتز تؤدي الى صيغة التوصيل الحراري الالكتروني مشابهة الى صيغة درود ولكنها أصغر من تلك الصيغة المستنبطة بموجب نظرية درود بحوالي الثلث.

إخفاقات او فشل النماذج الكلاسيكية:

إن سبب فشل النظرية الكلاسيكية للغاز الالكتروني الحرفي اعطاء نتائج دقيقة لقيم الحرارة النوعية الالكترونية ومعامل التوصيل الكهربائي تعود إلى الفرضية الأساسية في النظرية بأن الكترونات التوصيل تشبه جزيئات الغاز المثالي وتتبع احصائية احصاء ماكسويل – بولتزمان حيث يمكن لأي عدد من الالكترونات أن يكون على نفس مستوى الطاقة. ان هذه الفرضية لا تسمح بها قاعدة باولي للاستبعاد التي تنص على أن كل مستوي من مستويات الطاقة يشغله الكترونين ذو برمين متعاكسين $(S = \mp \frac{1}{2})$.

ولهذا السبب أصبح إحصاء ماكسويل – بولتزمان غير صالح للتطبيق على حالة الغاز الالكتروني الحر

ومن اهم الإخفاقات التي عانت منها النماذج الكلاسيكية هي الاتي:

اولاً: افتراض الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة $(\frac{3}{2} n K_B T)$ وهذا يعني امتلاك المعدن او الفلز حرارة نوعية الكترونية عالية. بينما التجارب تشير الى ان أي معدن لا يظهر حرارة نوعية الكترونية كبيرة. ونفس الشيء يقال عن القابلية البارامغناطيسية العالية المتوقعة لحاملات شحنة حرة تماماً.

ثانياً: متوسط المسار الحر الالكتروني المستنتج عملياً من تأثير هول والتوصيلية الكهربائية كان كبير جداً مقارنة بالفسح بين ذرات المعدن.

ثالثاً: لم تستطع النظريات الكلاسيكية إعطاء تفسير للتصرف المعقد الذي تسلكه مقاومة المعدن تحت تأثير مجال مغناطيسي (المقاومة الكهربائية المغناطيسية).

رابعاً: لم تستطع النظريات الكلاسيكية إعطاء تفسير للإشارات الشاذة لمعامل هول R_H في بضعة معادن.

النظرية الكمية للغاز الإلكتروني الحر :

هنالك نوعان من إحصاء الكم كل منهما يفترض ان الجسيمات تكون مماثلة بعضها لبعض ولا يمكن تميز بعضها عن بعض وهما:

اولاً: إحصاء فيرمي - ديراك ويهتم هذا الإحصاء بالجسيمات التي تخضع لقاعدة باولي في الاستثناء (قاعدة باولي للاستبعاد) (يسمح لجسيم واحد فقط ان يشغل حالة كمية معينة) وتدعى الجسيمات في هذا النوع من إحصاء الكم **بالفيرميونات** او جسيمات فيرمي ديراك مثل **الإلكترونات** (جسيمات غير متميزة وطاقاتها كمائة ويسمح لجسيم واحد فقط ان يشغل حالة كمية معينة)

ثانياً: إحصاء بوز - اينشتاين ويهتم هذا الإحصاء بالجسيمات التي لا تخضع لقاعدة باولي في الاستثناء (قاعدة باولي للاستبعاد) وتدعى الجسيمات في هذا النوع من إحصاء الكم **بالبوزونات** او جسيمات بوز- اينشتاين مثل **الفوتونات والفونونات** (جسيمات غير متميزة وطاقاتها كمائة وليس هناك تحديد لعدد الجسيمات التي يمكن ان تشغل حالة كمية معينة)

النظرية الكمية لسمر فيلد (النظرية الكمية للغاز الإلكتروني الحر)

اعتمدت التوزيع الكمي لفيرمي - ديراك

الإحصاء الكمي لفيرمي - ديراك *Fermi - Dirac quantum statistics* :

يطبق إحصاء فيرمي - ديراك على الجسيمات التي لها دوال موجية غير متماثلة *anti-symmetric wave Function* مثل الإلكترونات والبروتونات والتي تخضع لقاعدة باولي للاستبعاد (يسمح لجسيم واحد فقط ان يشغل حالة كمية معينة)

يمكن التعبير عن قانون التوزيع لفيرمي - ديراك لعدد (n_i) من الجسيمات المسموح بها في أي مستوى طاقة (E_i) بالصيغة الرياضية التالية:

$$n_i = g_i [1 + \exp(\alpha + \beta E_i)]^{-1}$$

حيث ان g_i احتمالية الحالة *State probability* و β كمية ثابتة وتساوي

$$\beta = \frac{1}{K_B T}$$

α تمثل كمية ثابتة وتساوي

$$\alpha = -\frac{E_f}{K_B T}$$

حيث ان E_f تمثل طاقة فيرمي *Fermi - energy* فبتعويض α و β في n_i نحصل على:

$$n_i = g_i \left\{ 1 + \exp \left[\left(-\frac{E_f}{K_B T} \right) + \left(\frac{E_i}{K_B T} \right) \right] \right\}^{-1}$$

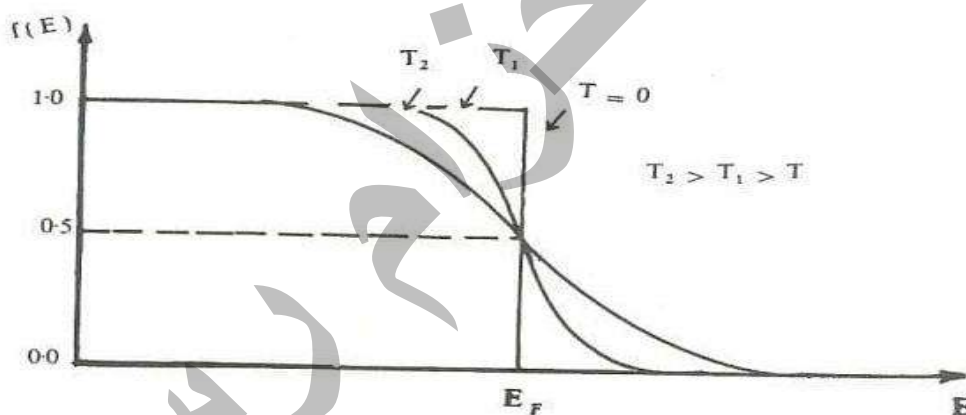
$$\therefore \frac{n_i}{g_i} = \left\{ 1 + \exp \left[\frac{E_i - E_f}{K_B T} \right] \right\}^{-1}$$

يطلق على $(\frac{n_i}{g_i})$ بـ (دالة التوزيع لفيرمي - ديراك) حيث تمثل احتمالية أي مستوى ذي طاقة E_i بأن يكون مشغولاً بالجسيمات (الالكترونون) ويرمز لهذه الدالة بـ $F(E)$. وعليه يمكن إعادة كتابة المعادلة الأخيرة بالصيغة التالية:

$$f(E) = \{1 + \exp[(E - E_f)/K_B T]\}^{-1}$$

هذه المعادلة تمثل احتمال إشغال حالة ما ذات طاقة E بالجسيمات ذات الاتزان الحراري، أي عدد الجسيمات في تلك الحالة أو التوقع لاحتلال حالة كمية طاقتها E ، ومن ناحية أخرى، نلاحظ في المعادلة الأخيرة عند درجة حرارة $(T = 0K)$ ، إن جميع حالات الطاقة لغاية $E = E_f$ تكون مشغولة تماماً أي ان $[n_i = g_i$ أو $F(E) = 1$] بينما تكون جميع الحالات لطاقة $E > E_f$ فارغة $[f(E) = 0]$ ان سبب ذلك هو:

$$\lim_{T \rightarrow 0} e^{\frac{E-E_f}{k_B T}} = \begin{cases} 0 & f(E) = 1 & E_f > E \\ 1 & f(E) = 0.5 & E_f = E \\ \infty & f(E) = 0 & E_f < E \end{cases}$$



الشكل (8.6) احتمالية الاشغال $F(E)$ ذات الطاقة E في درجات حرارة مختلفة.

تدل المعادلات السابقة على ان مستويات الطاقة التي تقع اسفل مستوى فيرمي E_F تكون ممتلئة تماماً بينما تكون المستويات اعلى مستوي فيرمي فارغه تماماً. يوضح الشكل (6.6) اعتماد دالة التوزيع لفيرمي - ديراك $F(E)$ أي توزيع احتمالية الاشغال على الطاقة E في إحصاء فيرمي - ديراك لثلاثة قيم لـ $K_B T$.

$$K_B T = 0$$

$$K_B T = 0.1 \text{ eV}$$

$$K_B T = 2.5 \text{ eV}$$

$$T = 0$$

$$T = 1200 \text{ K}$$

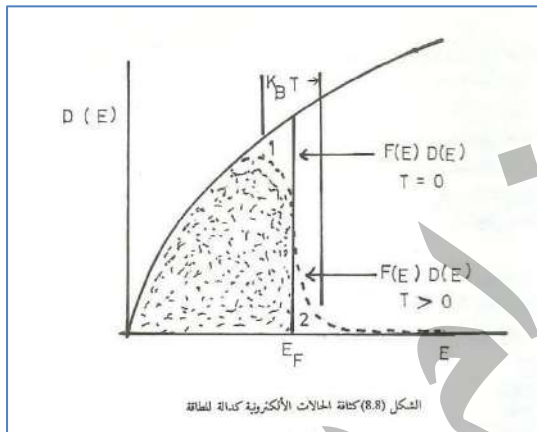
$$T = 3 \times 10^4 \text{ K}$$

حيث ان الجسيمات عند درجة حرارة 0°K تشغل اوطاً مستويات الطاقة المتوفرة ثم تكبر حتى تصل الى الطاقة E_f وذلك تمثل الطاقة E_f مؤشراً لأقصى طاقة للجسيمات في المنظومة ولذلك سميت بطاقة فيرمي.

ان الكرة التي نصف قطرها k_f والتي تكون فيها جميع مستويات الالكترون الواحد مملوءة تسمى **كرة فيرمي (Fermi Sphere)** ان سطح كرة فيرمي الذي يفصل بين المستويات المملوءة والمستويات الفارغة يسمى **سطح فيرمي (Fermi Surface)**. كما ان سطح فيرمي ليس من الضروري ان يكون كروياً.

6.6.2 كثافة الحالات لغاز الكتروني حر في ثلاثة ابعاد

تعرف كثافة الحالات $D(E)$ لغاز الكتروني حر بأنها عدد الحالات الكمية الالكترونية المتوفرة لكل وحدة مدى للطاقة وبعبارة أخرى تمثل $D(E)dE$ عدد الحالات الالكترونية المتاحة خلال مدى طاقة بين E و $E+dE$.



ولما كانت كل حالة تتسع للإلكترونين $\left(\pm \frac{1}{2}\right)$ فإن عدد المراتب $D(E)$ المتوفرة عند الطاقة E وضمن المادة لكل وحدة حجم من الفلز هي:

$$D(E) = \frac{6\sqrt{2} \pi m^{3/2}}{h^2} \sqrt{E}$$

وبهذا فإن $D(E)$ يتغير مع الطاقة (E) وفق الشكل التالي.

نظرية سومرفيلد للتوصيل الكهربائي:

يعد العالم سومرفيلد من الرواد الأوائل لدراسة الغاز الالكتروني مستخدمة مفاهيم الميكانيك الكمي في الفلزات. ولقد استفاد من نظرية لورنتز حيث استعمل في دراسته احصاء فيرمي - ديراك بدلا من احصاء ماكسويل - بولتزمان. وعلى الرغم من أن سومرفيلد لم يقدم أية إضافة في البحث عن التقنية الفعلية للتصادم بين الالكترونات والقلوب الايونية الموجبة

● افترض أن زمن الاسترخاء τ_r بين تصادمين متتاليين، يمكن اعتبارها دالة لطاقة الالكترونات فقط.

لقد أدرك سومرفيلد انه عند درجات حرارة اعتيادية، تكون طاقة معظم الكترونات الغاز الالكتروني الحر لفلز هي اقل من طاقة فيرمي بعدة مرات للكمية $K_B T$ ولهذا لا يمكن أن

تساهم في عملية التوصيل الكهربائي. اما إذا كانت قيمة طاقة فيرمي فأنها تساهم في عملية التوصيل الكهربائي.

لأجل حساب معامل التوصيل الكهربائي، استخدم سومرفيلد معادلة احصاء فيرمي - ديراك الخاصة بالدالة التوزيع في فضاء الزخم الثلاثي الأبعاد لكل وحدة حجم.

$$\sigma = ne^2 \lambda(E_f) / mS(E_f)$$

وهكذا نجد أنه بالإمكان التعبير عن معامل التوصيل الكهربائي بدلالة الكثافة الكلية للإلكترونات n والانطلاق $S(E_f)$ ومتوسط المسار الحر $\lambda(E_f)$ للإلكترونات تمتلك طاقة فيرمي E_f فقط.

ويمكن كتابة معامل التوصيل الحراري أيضاً بدلالة متوسط الزمن الحر (τ_m) بين تصادمات الإلكترونات توصيل ذات طاقة E_f حيث ان:

$$\dots (6.70)$$

$$\tau_m = [\lambda(E_f) / S(E_f)] = \tau_f$$

فبتعويض معادلة (6.70) في معادلة (6.69) نحصل على:

$$\dots (6.71)$$

$$\sigma = ne^2 \tau_m / m$$

لقد وجد بأن النتائج المحصلة عملية مطابقة بشكل جيد مع النتائج النظرية المحسوبة في المعادلة (6.71) وهذا يدل على أن نظرية سومرفيلد جيدة.

6.6 التوصيل الحراري بموجب نظرية سومرفيلد

لقد توصل سومرفيلد الى علاقة رياضية لمعامل التوصيل الحراري الالكتروني معتمدة على فرضياته المذكورة في موضوع معامل التوصيل للغاز الالكتروني الحر. لقد أهمل سومرفيلد دور الفونونات في عملية انتقال الحرارة في الفلزات. فلقد استخدم معامل التوصيل الحراري لجسيمات الغاز المذكورة في النظرية الحركية للغازات وهي:

$$K = \frac{1}{3} c_v v_e \lambda$$

حيث ان c_v تمثل الحرارة النوعية عند حجم ثابت. و λ معدل المسار الحر و v_e سرعة الالكترون . ولحساب معامل التوصيل الحراري K_{el} حسب نظرية سومرفيلد علينا استبدال C_v بالحرارة النوعية الالكترونية c_{el} والسرعة v_e بـ v_f فنحصل على:

$$K_{el} = \frac{\pi^2 K_B^2 T n \tau_m}{3m}$$

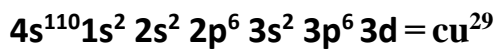
ان قيمة K_{el} المحسوبة في نظرية سومرفيلد اكبر من قيمة K_{el} المحسوبة في نظرية درود بحوالي 10%. ان النسبة بين معامل التوصيل الحراري الالكتروني K_{el} ومعامل التوصيل الكهربائي σ لكل درجة حرارة يعرف بعدد لورنر ويعطي بالعلاقة التالية:

$$L = \frac{K_{el} / \sigma}{T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{K_B}{e} \right)^2$$

وهذا العدد أكبر من العدد أكبر من العدد المحسوب بموجب نظرية درود بحوالي 10%.



سؤال (4) اوجد عدد الذرات لوحدة الحجم يساوي عدد الالكترونات لوحدة الحجم لعنصر النحاس cu^{29} اذا علمت ان $(\rho = 8.5 \frac{gm}{cm^3})$ والوزن الذري هو $(M = 63.5 \frac{gm}{mol})$ ، (N_A) عدد أفوكادو = $(6.022 * 10^{23} \frac{1}{mol})$.



$$n = Z N$$

$Z = 1$ = التكافؤ الذري (عدد الكترونات التكافؤ)

$$n = Z \left(\frac{\rho N_A}{M} \right)$$

n = عدد الالكترونات لوحدة الحجم

N = عدد الذرات لوحدة الحجم

$$N = \left(\frac{\rho N_A}{M} \right)$$

$$N = \left(\frac{8.5 * 10^3 \frac{Kg}{m^3} * \left(6.022 * 10^{23} \frac{1}{mol} \right)}{63.546 * 10^{-3} \frac{Kg}{mol}} \right) = 0.806 * 10^{29} atoms/m^3$$

ملاحظة: ولان النحاس احادي التكافؤ وفي الذرات الأحادية التكافؤ مثل البوتاسيوم والنحاس والذهب يكون عدد الكترونات التوصيل مساوياً لعدد الذرات. أي ان:

$$N = n = 0.85 * 10^{29} \frac{atoms}{m^3} = 0.85 * 10^{29} elec/m^3$$

ولا داعي لاكمال الحل لإيجاد عدد الكترونات التوصيل.

طريقة إيجاد عدد الكترونات التوصيل:

$Z = 1$ = التكافؤ الذري (عدد الكترونات التكافؤ)

ρ = كثافة الفلز & M = الوزن الذري للفلز

N_A ، عدد أفوكادو = $(6.022 * 10^{23} \frac{1}{mol})$.

$$\rho = 8.9 \frac{gm}{cm^3} = 8.9 \frac{gm * 10^{-3}}{cm^3 * 10^{-6}} = 8.9 * 10^3 \frac{Kg}{m^3}$$

$$M = 63.5 \frac{gm}{mol} = 63.5 \frac{gm * 10^{-3}}{mol} = 63.5 * 10^{-3} \frac{Kg}{mol}$$

$$n = Z \left(\frac{\rho N_A}{M} \right)$$

$$n = 1 \left(\frac{8.96 * 10^3 \frac{Kg}{m^3} * \left(6.022 * 10^{23} \frac{1}{mol} \right)}{63.5 * 10^{-3} \frac{Kg}{mol}} \right) = 0.806 * 10^{29} elec/m^3$$

$$= 8.06 * 10^{28} \frac{elec}{m^3}$$

نلاحظ ان عدد الذرات لوحدة الحجم تساوي عدد الالكترونات لوحدة الحجم لان العنصر احادي التكافؤ وكل ذرة تعطي الكترون واحد.

$$N = 0.806 * 10^{29} atoms/m^3 = \text{عدد الذرات لوحدة الحجم}$$

$$n = 0.806 * 10^{29} elec/m^3 = \text{عدد الالكترونات لوحدة الحجم}$$