

## الفصل الأول: الإلكترونات الحرة في المعادن

## 1- المقدمة:

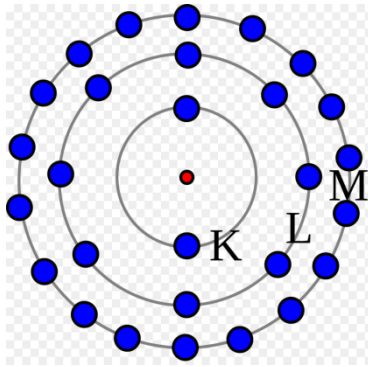
تتميز المعادن بخصائص فيزيائية عديدة تجعلها على رأس قائمة المواد التي تقتحم حياتنا اليومية نظراً لأهميتها التكنولوجية. من أهم هذه الخصائص تمتعها بصلاية وكثافة عالية بالإضافة إلى توصيلتها الكهربائية والحرارية العالية وتميزها بدرجة لمعان تجعلها قادرة على عكس الضوء. يعتبر تفسير منشأ هذه الخصائص الفيزيائية من الأهمية البالغة لكل من يهتم باستخدام هذه المواد في التطبيقات العملية. كما سنرى في هذا الفصل، أن تميز المعادن بالخصائص الفيزيائية يرجع إلى تمتعها بتركيب ذري وبلوري يجعلها غنية بتركيز عالي من الإلكترونات الحرة والتي تعتبر أساس مناقشة مختلف معظم الخصائص الفيزيائية.

سوف نناقش في هذا الفصل، نموذج الإلكترونات الحرة الذي يفترض أن الإلكترونات تكون ضعيفة الارتباط بذراتها وتتحرك داخل المعدن بحرية دون التأثير بوجود ذرات المادة ولا تتفاعل مع أيونات البلورة. بعد ذلك سنصف كيف تحمل الإلكترونات الحرة التيار الكهربائي عند تطبيق مجال خارجي، ثم نتطرق إلى مشاركة الإلكترونات في حساب الحرارة النوعية. يقدم هذا المدخل مفاهيم مهمة لمستوى وسطح فيرمي واللذين سوف يستخدمان في تنقيح طريقة وصف ومعالجة التوصيل الكهربائي والحراري في المعادن.

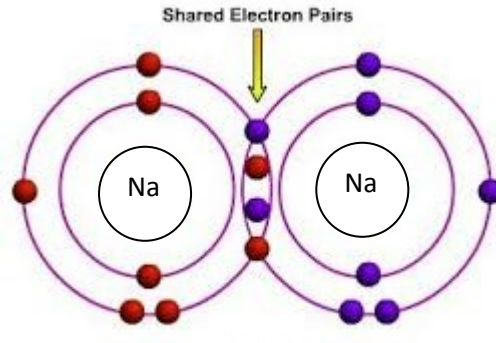
## 2- نموذج درود: Drude Model

بعد اكتشاف الإلكترون من قبل العالم ثومسن عام 1897 ولما له تأثير كبير على تفسير نظرية تركيب المادة و عملية التوصيل الكهربائي في المعادن. وضع درود نظريته للتوصيل الحراري و الكهربائي للمعادن باستخدام النظرية الحركية للغازات. وفي هذا النموذج ، عندما تقترب ذرات عنصر معدني معين من بعضها البعض لتكون بلورة المعدن، فإن الإلكترونات التساهمية (Valence electrons) تنتقل بصورة حرة خلال المعدن بينما الأيونات المعدنية تلعب دور الجسيمات الموجبة الثابتة (غير المنتقلة). وتصبح إلكترونات التكافؤ أكثر حرية وتتحرك داخل البلورة وكأنها لا تتبع ذرة بعينها وبالتالي يمكن اعتبارها إلكترونات حرة. فمثلاً لناخذ عنصر الصوديوم Na والذي يحتوي على 11 الإلكترون موزعة حول النواة في مستويات الطاقة على النحو  $1S^2 2S^2 2P^6 3S^1$ ، كما يبين الشكل (1-1)أ، وبالتالي المدار  $3S^1$  الأخير يحتوي على إلكترون واحد يسمى إلكترون

التكافؤ. عندما تتقارب ذرات الصوديوم لتكوين بلورة أحادية فإن مدارات إلكترونات التكافؤ في الذرات المختلفة تتداخل، كما هو مبين بالشكل (1-1)ب، وتصبح إلكترونات التكافؤ أكثر حرية وتتحرك داخل البلورة وكأنها لا تتبع ذرة بعينها وبالتالي يمكن اعتبارها إلكترونات حرة. في هذه الحالة، يمكن تخيل أن كل ذرة صوديوم تظهر على شكل جزئين: الجزء الأول هو القلب الداخلي للذرة ويحتوى النواة بالإضافة إلى 10 الإلكترونات موجودة في المدارات الثلاثة الأولى ( $1S^2 2S^2 2P^6$ ) والثاني عبارة عن الإلكترون حر موجود في الغلاف الأخير  $3S^1$  (تنتقل بصورة حرة داخل المعدن). مما سبق يمكن القول بأن الإلكترونات الحرة لا تتبع ذرة بعينها بل تتبع البلورة ككل حيث يمكنها أن تتحرك داخل البلورة وتحمل التيار الكهربائي، في حين تكون إلكترونات قلب الذرة مقيدة في مكانها داخل الذرة ولا تكون حرة.



أ-



ب-

الشكل (1-1) أ- مخطط توضيحي لذرة معزولة ب- الإلكترونات تساهمية تترك الذرة لتكون غاز الإلكترون.

يمكن حساب عدد الإلكترونات الحرة، فمثلا في بلورة الصوديوم الأحادية التكافؤ التي تحتوى على عدد  $N$  من الذرات فإنها تحتوى أيضا على عدد  $N$  من الإلكترونات الحرة التي تقوم بعملية حمل الشحنة الكهربائية داخل البلورة عند التأثير عليها بمجال كهربائي خارجي. بينما في بلورات المعادن ثنائية التكافؤ فإن عدد الإلكترونات الحرة يكون ضعف العدد السابق أي يكون  $2N$  وفي البلورة الثلاثية التكافؤ يكون العدد  $3N$  أمثاله في البلورة الأحادية وهكذا. بشكل عام، يمكن حساب عدد الإلكترونات الحرة في وحدة الحجم بالعلاقة  $\frac{Z\rho N_A}{A}$  حيث  $Z$  تكافؤ المعدن،  $\rho$  كثافة المادة،  $N_A$  عدد أفوكادرو  $6.022 \times 10^{23} \text{ atom/mole}$ ،  $A$  الكتلة الذرية.

ان من اهم الفرضيات التي استخدمها درود في نظريته هي

1- تم اهمال التصادمات بين الإلكترونات بعضها مع البعض الاخر وبين الإلكترونات وبين الايونات، وعليه في حالة عدم وجود مجال كهرومغناطيسي خارجي فان الإلكترونات تتحرك بصورة منتظمة وبخط مستقيم. اما في حالة وجود المجال الخارجي فان الإلكترون يتحرك تبعا لقوانين نيوتن في الحركة.

2- ان عملية تصادم الإلكترونات في نظرية درود تؤدي الى تغيير سرعة الإلكترونات وبصورة فجائية (كما هو الحال في النظرية الحركية للغازات) لقد عزى درود هذا التغيير في سرعة الإلكترون الى ارتداده من

الايونات (بدلا من تصادم الالكترونات بعضها مع البعض الاخر وهي عملية التصادم المتغلب في الغازات الاعتيادية) ولا بد من الاشارة الى ان عملية تصادم الالكترونات فيما بينها تشكل عملية من اهم عمليات التصادم في المعادن.

3- افترض درود ان الالكترون يعاني تصادما (اي تغييرا مفاجيا في سرعته) وباحتمالية لوحدة الزمن تساوي  $1/\tau$ . وهذا يعني ان احتمالية اي الالكترون لكي يتصادم في فترة قصيرة من الزمن  $dt$  تساوي  $dt/\tau$ . ان الزمن  $\tau$  يسمى بفترة الاسترخاء او فترة التصادم ويعرف بمعدل الزمن الذي يحتاجه الالكترون لقطع المسافة بين تصادمين متعاقبين ويسمى ايضا بمعدل الزمن الحر ويغلب دورا مهما في عملية التوصيل للمعادن ومن ذلك نستنتج ان الالكترون يمضي فترة زمنية  $\tau$  قبل ان يتصادم مرة اخرى، بحيث  $\tau$  لا تعتمد على موقع و سرعة الالكترون.

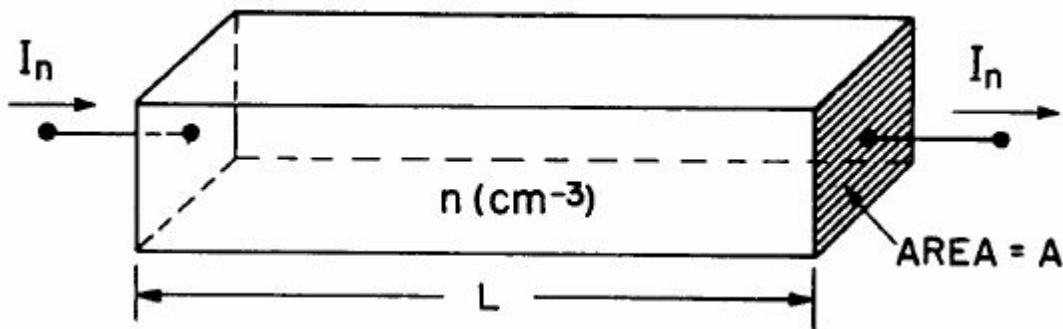
4- افترض ان الالكترونات تحقق التوازن الحراري عن طريق التصادمات. اي ان سرعة الالكترون بعد التصادم مباشرة لا تساوي سرعته قبل التصادم و لكن الالكترون بعد التصادم يتحرك بصورة عشوائية و بسرعة تتناسب مع درجة الحرارة عند منطقة التصادم. ان ارتفاع درجة حرارة منطقة التصادم تؤدي الى زيادة سرعة الالكترون حال تركه هذه المنطقة.

### 3- التوصيلية الكهربائية للتيار المستمر في المعادن:

حسب قانون أوم (Ohm's law)، فان التيار الكهربائي  $I$  المار بسلك معدني يتناسب مع فرق الجهد  $V$  خلال السلك اي ان:

$$V = IR \quad 1-1$$

حيث  $R$  هي مقاومة السلك والتي تعتمد على طول ومساحة السلك و لا تعتمد على مقدار التيار و فرق الجهد وكما هو موضح بالشكل (1-2).



الشكل (1-2) مرور تيار كهربائي في مقطع سلك معدني.

يمكن الحصول على كثافة التيار  $J$ ، الكهربائي المجال الكهربائي  $E$  والمقاومة النوعية  $\rho$  على النحو التالي

$$\vec{E} = \rho \vec{J} \quad 1-2$$

$$J = \frac{I}{A} \quad \& \quad V = EL \quad \& \quad V = \frac{I\rho L}{A} \quad 1-3$$

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad 1-4$$

تعرف التوصيلية الكهربائية  $\sigma$  بأنها مقلوب المقاومة النوعية  $\rho$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad 1-5$$

وعند ترتيب والتعويض بالمعادلات اعلاه نحصل على

$$j = \sigma E \quad 1-6$$

تبين المعادلة 1-6 أن كثافة التيار في الموصل تتناسب مع شدة المجال الكهربائي المتكون عبر الموصل وهذا أيضا هو شكل من أشكال قانون أوم. يكون ثابت التناسب في المعادلة 1-6 هو عبارة عن التوصيلية الكهربائية  $\sigma$  وهي كمية فيزيائية تصف الخصائص الكهربائية للمادة وفيما يلي يمكن إثبات أنها ترتبط بالإلكترونات التوصيل في المعدن.

ينتج التيار الكهربائي من حركة إلكترونات التوصيل تحت تأثير المجال الكهربائي نظرا لأن الإلكترونات عبارة عن جسيمات مشحونة. في الفلز تكون إلكترونات التوصيل هي المسئولة عن التوصيل لان الأيونات تكون مقيدة مع نقط الشبكة وتهتز حول مواضع اتزانها.

لمناقشة حركة إلكترونات التوصيل في المجال الكهربائي سنعتبر فيما يلي حركة إلكترون واحد. عندما يتحرك الإلكترون في مجال كهربائي شدته  $E$  فإنه يتأثر بقوة مقدارها  $-eE$ ، حيث  $-e$  شحنة الإلكترون. ونظرا لتصادمات الإلكترون مع مكونات الوسط، فإنه توجد قوة احتكاك مقدارها  $-m^* \frac{v}{\tau}$ ، حيث  $v$  سرعة الإلكترون و  $\tau$  زمن التصادم و  $m^*$  هي الكتلة الفعالة للإلكترون. باستخدام قانون نيوتن نحصل على،

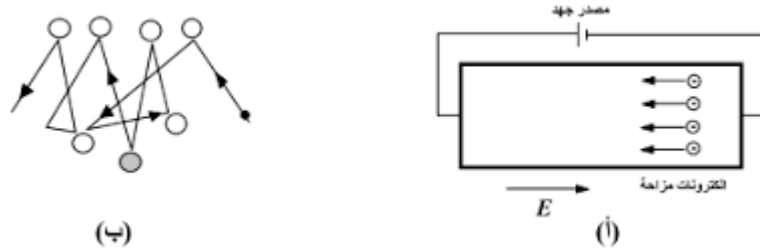
$$m^* \frac{dv}{dt} = -eE - m^* \frac{v}{\tau} \quad 1-7$$

نرى أن تأثير التصادم في صورة الاحتكاك أو قوة اللزوجة يميل إلى تخفيض السرعة إلى قيمة الصفر. سنهتم فقط بحل المعادلة السابقة في حالة الاستقرار، أي ان  $\frac{dv}{dt} = 0$  في هذه الحالة، يكون الحل المناسب للمعادلة 1-7 على

النحو التالي

$$v = -\frac{e\tau}{m^*} E \quad 1-8$$

تسمى هذه السرعة بسرعة الإلكترون في حالة الاستقرار، وفيما يتعلق بالاحتكاك تسمى عادة بالسرعة النهائية وتكون في عكس اتجاه المجال نظرا للشحنة السالبة على الإلكترون. يجب أن نفرق بين نوعين من السرعة يصاحبان الإلكترون. السرعة التي تظهر في المعادلة 1-7 تسمى السرعة الإزاحة أو الانجراف (drift velocity). تتراكب هذه السرعة على سرعة أخرى أكبر بكثير وتعرف بالسرعة العشوائية (random velocity) وتنتج عن الحركة العشوائية للإلكترون. تماما كما في حالة الغاز العادي فإن للإلكترونات حركة عشوائية حتى في غياب المجال الخارجي وتكون ناتجة عن حقيقة أن الإلكترونات تتحرك وتتصادم ويتغير اتجاهها. توجد أيضا، الحركة العشوائية، والتي تكون مسئولة عن غياب التيار، في وجود المجال ولكن في الحالة الراهنة توجد محصلة سرعة إضافية في اتجاه عكس اتجاه المجال وتعطى بالمعادلة 1-7. يبين الشكل 1-3 الفرق بين السرعة العشوائية و سرعة الانجراف. سنرمز إلى السرعة العشوائية بالرمز  $v_r$  و ل سرعة الانجراف  $v_d$  بحيث  $v_d \ll v_r$ .



الشكل (1-7) أ- تطبيق مجال كهربائي على سلك معدني بواسطة مصدر جهد. ب- السرعة العشوائية و سرعة الانجراف للإلكترونات، حيث تمثل الدوائر مراكز تشتت.

يمكن حساب كثافة التيار  $J$  من المعادلة 1-8 بما أن الشحنة هي  $(-Ne)$  لكل وحدة حجم وحيث أن السرعة الإزاحية للإلكترون تعطى بالمعادلة 1-8 فإن كمية الشحنة التي تعبر وحدة المساحة من المقطع في وحدة الزمن تعطى بالعلاقة

$$J = (-Ne)v_d = (-Ne) \left( -\frac{e\tau}{m^*} E \right) = \frac{Ne^2\tau}{m^*} E \quad 1-9$$

يكون التيار موازيا للمجال الكهربائي. بمقارنة المعادلة الأخيرة مع قانون أوم 1-6 يمكن الحصول على التعبير الآتي للتوصيلية الكهربائية الذي نبحت عنه.

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m^*} \quad 1-10$$

يتضح من هذه المعادلة أن التوصيلية تزداد بزيادة تركيز الإلكترونات،  $N$  كما يتضح أيضا أن التوصيلية تتناسب عكسيا مع  $m^*$  وهذا منطقي لأنه كلما زادت كتلة الجسيم كلما كان تحركه صعبا داخل الشبكة. يأتي التناسب مع  $\tau$  لأن  $\tau$  هو في الحقيقة الزمن بين تصادمين متتاليين، أي متوسط زمن العمر الحر ونلاحظ انه كلما كان  $\tau$  اكبر فإن الإلكترون يحتاج زمن اكبر للتعجيل بواسطة المجال بين التصادمات وتكون السرعة الإزاحية اكبر وبالتالي تزداد التوصيلية  $\sigma$ . يمكن حساب التوصيلية الكهربائية بواسطة المعادلة 1-10 بمعرفة قيم المتغيرات في الطرف الايمن.

#### 4- المقاومة النوعية للمعادن:

تتغير التوصيلية الكهربائية للمعدن مع درجة حرارته ويوصف هذا التغير عادة بتغير المقاومة النوعية  $\rho$  مع درجة الحرارة  $T$  كما هو مبين بالشكل (8-1) للمعدن. يتبين من الشكل السابق أن المقاومة النوعية تزداد مع درجة الحرارة. في البداية تكون الزيادة طفيفة ثم تكون الزيادة خطية مع ارتفاع درجة الحرارة حتى درجة الانصهار. ينطبق هذا السلوك على معظم الفلزات تقريبا. لذلك هناك نوعان اساسيان من عيوب البلورة يساهمان في زيادة المقاومة النوعية في المعادن:

1- الاهتزازات الحرارية (الفونونات) للشبكة البلورية والتي تمنع الذرات المكونة للبلورة من اتخاذ مواقعها الحقيقية في نفس الوقت.

2- وجود الشوائب والعيوب النقطية التي تؤثر على دورية الشبكة.

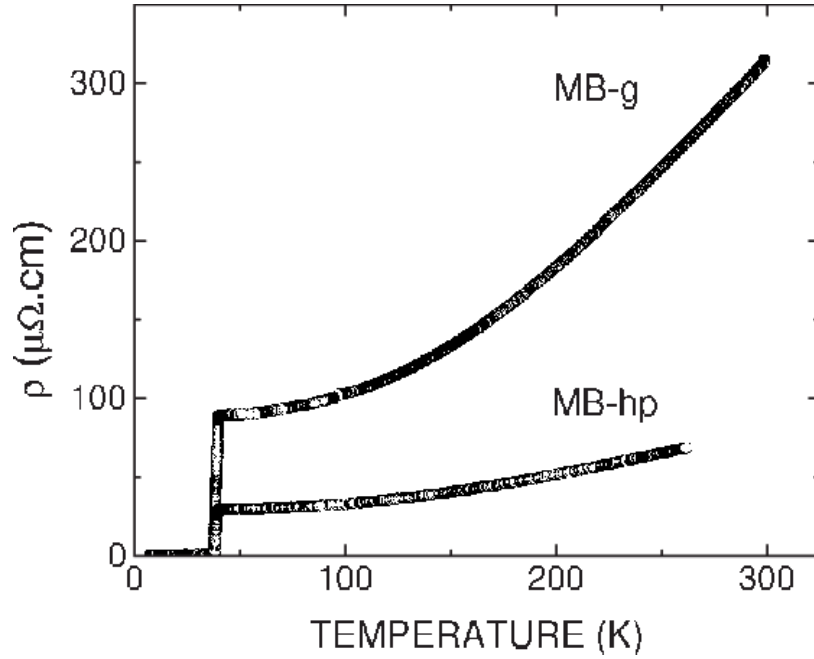
لتفسير هذا السلوك، نستخدم التعبير الرياضي للمقاومة طبقا للمعادلة 1-10 ويكون على الصورة

$$\rho = \frac{m^*}{Ne^2} \frac{1}{\tau} \quad 1-11$$

في الحقيقة، أن زمن التصادم  $\tau$  هو مقدار احتمال أن يعانى الإلكترون من التشتت (بواسطة التصادم) في وحدة الزمن، بمعنى لو أن  $\tau = 10^{-16}$  s فإن معنى ذلك أن الإلكترون يعانى عدد 10<sup>16</sup> من التصادمات في الثانية الواحدة. ولكن كما بينا من قبل أن الإلكترون يعانى من التصادمات بسبب عدم كمال البناء البلوري بسبب وجود الشوائب. مما سبق يتضح أن احتمال تشتت الإلكترون هو مجموع احتمالات تصادم الإلكترون مع فونون واحتمال تصادمه مع عيب بلوري وبالتالي يمكن كتابة زمن التصادم على النحو التالي

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_{imp}} \quad 1-12$$

حيث يكون الحد الأول في هذه المعادلة نتيجة الفونونات والذي من المتوقع أن يعتمد على درجة الحرارة  $T$ . يكون الحد الثاني نتيجة الشوائب وهو لا يعتمد على درجة الحرارة. بالتعويض من المعادلة 1-12 في المعادلة 1-11 نحصل:



الشكل (1-8) تغير المقاومة النوعية للمعدن مع درجة الحرارة.

$$\rho = \rho_{imp} + \rho_{ph}(T) = \frac{m^*}{Ne^2} \frac{1}{\tau_{imp}} + \frac{m^*}{Ne^2} \frac{1}{\tau_{ph}} \quad 1-13$$

وهكذا نلاحظ أن المقاومة النوعية عبارة عن جزئين: الجزء الأول ( $\rho_{imp}$ ) يكون نتيجة التشتت بواسطة الشوائب وهو لا يعتمد على درجة الحرارة ويسمى المقاومة النوعية المتخلفة. ينتج الجزء الآخر من المقاومة النوعية من التشتت بواسطة الفونونات وهذا الجزء يعتمد على درجة الحرارة ويسمى المقاومة النوعية المثالية، والذي يعني المقاومة النوعية للعينة النقية. يطلق على المفهوم السابق للمقاومة النوعية (المعادلة 1-13) تسمى بقاعدة ماثيزين (Matthiessen).

عند درجات الحرارة المنخفضة فإن التشتت يتم بواسطة الفونونات ويكون صغيرا ويمكن اهماله وبالتالي فإن  $\tau_{ph}=0$  ويترتب على ذلك أن  $\rho_{ph}=\infty$  وتكون المقاومة النوعية  $\rho=\rho_{imp}$  وهي قيمة ثابتة وهذا يتفق مع الشكل 1-8. مع ارتفاع درجة الحرارة فإن التشتت بواسطة الفونونات يصبح ذا قيمة فعالة وبالتالي فإن  $\rho_{ph}(T)$  تزداد وهذا يسبب زيادة في المقاومة الكلية. عندما تكون درجة الحرارة عالية بالقدر الكافي يصبح هذا التشتت سائدا وتكون المقاومة النوعية  $\rho=\rho_{ph}(T)$ . في مدى درجات الحرارة المرتفعة تزداد المقاومة زيادة خطية مع درجة الحرارة.

#### 5- التوصيلية الحرارية الإلكترونية للمعادن:

عند تسخين نهايتي سلك معدني الى درجات حرارة مختلفة فان الحرارة تنتقل من النهاية الساخنة الى النهاية الاقل سخونة (باردة) وبذلك فان كمية الطاقة الحرارية لوحدة المساحة و لوحدة الزمن تتناسب مع معدل الانحدار الحراري Thermal gradient خلال السلك وفق العلاقة

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

1-14

حيث  $k_l$  التوصيلية الحرارية للمعدن Thermal conductivity، ان التيار الحراري Thermal current في المعدن ينتقل بواسطة الكترونات التوصيل. ان هذه النتيجة مبنية على اساس النتائج العملية، حيث توصيلية المعدن للحرارة هي افضل بكثير من توصيلية العازل، وبذلك فان التوصيل الحراري بواسطة الفونونات (الموجودة في المعادن والعوازل) هي اقل اهمية من التوصيل الحراري بواسطة الكترونات التوصيل والتي يقتصر وجودها في المعادن فقط. ومما سبق يمكن اهمال دور الفونونات في عملية انتقال الحرارة في المعادن لحساب التوصيلية الحرارية الالكترونية والتي يرمز لها Electrical thermal conductivity  $k_{ele}$  نستخدم العلاقة التالية:

$$k_{ele} = \frac{1}{3} l v C_v \quad 1-15$$

حيث  $C_v$  هي الحرارة النوعية الالكترونية لوحدة الحجم، و  $l$  معدل المسار الحر، و  $v$  سرعة الالكترون، وحسب نظرية درود فان التوصيلية الكهربائية:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad 1-16$$

وبدلالة المسار الحر فان

$$\sigma = \frac{ne^2l}{mv} \quad 1-17$$

ومن المعادلتين 1-15 و 1-17 نحصل على

$$\frac{k_{ele}}{\sigma} = \frac{\frac{1}{3}mv^2C_v}{ne^2} \quad 1-18$$

ان درود استخدم النظرية الحركية للغازات (النظرية الكلاسيكية) في حساب الحرارة النوعية الالكترونية  $C_v$  ومعدل مربع السرعة

$$C_v = \frac{3}{2} nk_B \quad 1-19$$

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

حيث  $k_B$  ثابت بولتزمان و بالتعويض عن  $C_v$  و  $v^2$  في المعادلة 1-18 نحصل

$$\frac{k_{ele}}{\sigma} = \frac{3}{2} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 T \quad 1-20$$

ان المعادلة 1-20 تدعى بقانون وايدمان – فرانز Wiedeman-Franz ويمكن كتابتها ايضا بالصيغة التالية

$$k_{ele} = L\sigma T \quad 1-21$$

$$L = \frac{k_{ele}}{\sigma T} = \frac{3}{2} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 = 1.11 \times 10^{-8} W\Omega/k^2 \quad 1-22$$

حيث  $L$  ثابت لورنتز و قيمته هنا تساوي نصف القيم النموذجية. ان الخطا في نتائج في المعادلة 1-20 هو نتيجة افتراض ان مساهمة الالكترونات للحرارة النوعية يساوي  $\frac{3}{2} nk_B$  والتي لا تتفق مع النتائج التجريبية. لقد وجد تجريبيا انه لا يوجد مساهمات لالكترونات التوصيل للحرارة النوعية في درجات حرارة الغرفة، وبذلك لا يمكن



استخدام النظرية الكلاسيكية على الغاز الالكتروني. ان القيمة الحقيقية لمساهمة الالكترونات للحرارة النوعية تساوي

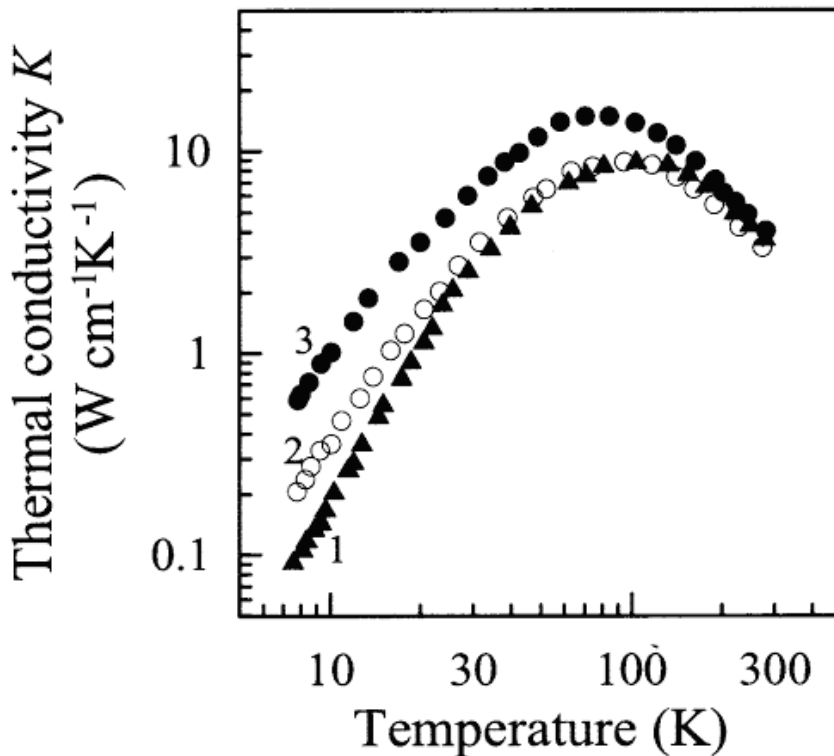
$$\frac{\pi^2}{2} \left( \frac{k_B T}{E_F} \right) n k_B$$

حيث  $E_F$  هي طاقة فيرمي وان الحرارة النوعية هي اصغر من القيمة الكلاسيكية بمقدار  $k_B T/E_F$  وان القيمة الحقيقية لمربع السرعة  $v^2$  هي ليست لمربع السرعة الحرارية الكلاسيكية للالكترون  $k_B T/m$  وممكن  $v_F^2 = 2E_F/m$  وهي اكبر من القيمة الكلاسيكية بمقدار  $E_F/k_B T$ . وبالتعويض عن القيمة الحقيقية  $v^2$ ,  $C_V$ ,  $\alpha$  في المعادلة 1-18 نحصل على

$$k_{ele} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 \sigma T \quad 1-23$$

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.44 \times 10^{-8} W\Omega/k^2$$

ان هذه القيمة مطابقة لقيمة  $L$  تجريبيا والشكل يوضح تغير التوصيلية الحرارية مع درجات الحرارة لمعادن ذات نقاوة مختلفة وكمل يبين الشكل ان  $k_{ele}$  تتناسب خطيا مع درجات الحرارة بعد ان تصل  $k_{ele}$  الى اقصى قيمة لها.



الشكل (1-9) يبين تغير التوصيلية الحرارية للمعادن مع درجة الحرارة.