

الفصل السادس/ التوصيلية الكهربائية في المواد الصلبة

تعرف المعادن من وجهة نظر الفيزيائين على أنها المواد التي تتميز بامتلاكها سطح فيرمي. وهي مواد قابلة لطرق والسحب، وجيدة التوصيل. أما من وجهة نظر الكيميائيين فهي العناصر التي تتميز بميلها للتفاعل مع العناصر الأخرى وتشغل اعمدة خاصة في الجدول الدوري.

ان الخواص الشائعة للمعادن تتمثل بالتوصيل الكهربائي و الحراري، حيث ان المقاومة النوعية الكهربائية للمعادن عند درجة حرارة الغرفة تتراوح بين $1.5 \mu\Omega \cdot cm$ (هذه القيمة للفضة و تعتبر موصل جيد) و $0.4 \mu\Omega \cdot cm$ (و هذه القيمة للبلوتونيوم وهو موصل ردي). 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.

أن تميز الفلزات بالخصائص الفيزيائية يرجع إلى تمتها بتركيب ذري وبلوري يجعلها غنية بتركيز عالي من الإلكترونات الحرة والتي تعتبر أساس مناقشة مختلف الخصائص الفيزيائية.
ونموذج الإلكترونات الحرة يفترض أن الإلكترونات تكون ضعيفة الارتباط بذراتها وتحرك داخل الفلز بحرية دون التأثر بوجود ذرات المادة ولا تتفاعل مع أيونات البلورة.

منشأ التوصيل

الكترونات التوصيل هي عبارة عن إلكترونات التكافؤ في الفلزات البسيطة. نفرض ذرة معزولة 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 الإلكترونات مقدارها z تكون مقيدة بصورة ضعيفة نسبياً مع النواة وتسمى الكترونات التكافؤ، أما الإلكترونات المتبقية ($Z_a - z$) فتكون مرتبطة بالنواة بصورة كبيرة ولا تلعب دوراً مهما في التفاعلات الكيميائية ويطلق عليها الكترونات اللب او القلب، وعندما تقترب الذرات المعزولة بعضها من بعض لتكوين المعدن فإن الكترونات اللب تبقى مقيدة

بالنواة لتكوين الأيون المعدني بينما تتجول الإلكترونات التساهمية بصورة حرية بعيداً عن الذرات التي انفصلت عنها في المعدن ويطلق على هذه الإلكترونات بالكترونات التوصيل.

على سبيل المثال، تحتوى ذرة الصوديوم ($^{11}_{23}\text{Na}$) على 11 إلكترون تتوزع حول النواة في مستويات الطاقة على النحو:

$1\text{S}^2 \ 2\text{S}^2 \ 2\text{P}^6 \ 3\text{S}^1$ ، وبالتالي يحتوى المدار الأخير (3S) على إلكترون واحد يسمى إلكترون التكافؤ.

عندما تقارب ذرات الصوديوم لتكوين بلورة أحادية فإن مدارات الإلكترونات التكافؤ في الذرات المختلفة تتدافع، وتتصبح الإلكترونات التكافؤ أكثر حرية وتحرك داخل البلورة وكأنها لا تتبع ذرة بعينها وبالتالي يمكن اعتبارها إلكترونات حرية. في هذه الحالة، يمكن تخيل أن كل ذرة صوديوم تظهر على شكل جزئين:

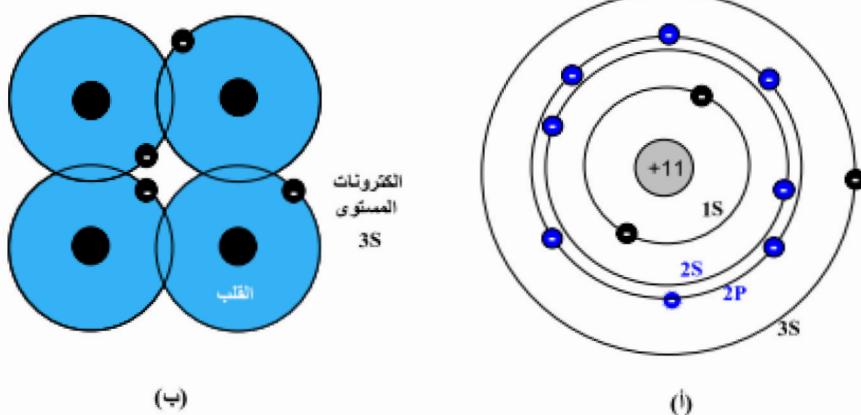
الجزء الأول هو اللب أو القلب الداخلي للذرة ويحتوى النواة بالإضافة إلى 10 إلكترونات موجودة في المدارات

الثلاثة الأولى ($1\text{S}^2 \ 2\text{S}^2 \ 2\text{P}^6$)

الجزء الثاني عبارة عن الإلكترون الحر الموجود في المدار الأخير (3S).

مما سبق يمكن القول بأن الإلكترونات الحرية لا تتبع ذرة بعينها بل تتبع البلورة ككل حيث يمكنها أن تتحرك داخل البلورة وتحمل التيار الكهربائي، في حين تكون الإلكترونات لب الذرة مقيدة في مكانها داخل الذرة

ولا تكون حرية.



مما سبق يمكننا أن نلخص بأنه طبقاً لنظرية غاز الإلكترونات الحرية، يمكننا أن نتخيل أن الفلز كما لو أنه يتكون من أيونات موجبة موزعة بشكل هلامي منتظم وتسبح في بحر من الشحنات السالبة وبذلك لا يوجد تفاعل بين الإلكترونات والأيونات.

النموذج الكلاسيكي لغاز الإلكترونات 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:

١- تم اهمال التصادمات بين الالكترونات بعضها مع بعض، وبين الالكترونات والايونات في حالة عدم وجود مجال كهرومغناطيسي خارجي، فإن إلكترونات التوصيل تتحرك داخل العينة بصورة منتظمة وبخط مستقيم وبدون تصادمات، ماعدا الانعكاس العرضي عند السطح، تماما كما في حالة جزيئات الغاز المثالي، لذلك نطلق على إلكترونات التوصيل غاز الإلكترونات الحرة.

٢- في حالة وجود مجال خارجي فان الالكترونات تتحرك تبعا لقوانين نيوتن في الحركة ويمكن وصف حركة كل جسم (كل إلكترون) باحداثيات الموقع ومركبات السرعة.

٣- ان عملية تصادم الالكترونات في نظرية درود تؤدي الى تغير سرعة الالكترونات بصورة فجائية (كما في النظرية الحركية للغازات) وعزى هذا التغير في سرعة الالكترون الى ارتداده من الايونات.

٤- افترض درود ان الالكترون يعاني تصادم (أي تغير مفاجيء في سرعته) وباحتمالية لوحدة الزمن تساوي $\left(\frac{1}{\tau}\right)$ وان الزمن τ يسمى بزمن الاسترخاء او معدل الزمن الحر وهو معدل الفترة الزمنية بين تصادمين متsequين وهو لا يعتمد على موقع وسرعة الالكترون، وهو يلعب دورا مهما في عملية التوصيل في المعادن.

٥- افترض درود ان الالكترونات تحقق التوازن الحراري عن طريق التصادمات. أي ان سرعة الالكترون بعد التصادم مباشرة لا تساوي سرعته قبل التصادم، لكن الالكترونات بعد التصادم تتحرك بصورة

عشوانية وبسرعة تتناسب مع درجة الحرارة عند منطقة التصادم، وان ارتفاع درجة الحرارة تؤدي الى زيادة سرعة الالكترونات حال تركه هذه المنطقة.

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

ج/ الاختلاف يكون في بعض النواحي المهمة. والتي منها:

أولاً: يكون غاز الإلكترون الحر مشحونا على خلاف الغاز العادي (الذي يكون عبارة عن جزيئات متعادلة). في الحقيقة، يمكن تشبيه غاز الإلكترونات الحر بالبلازما (plasma).

ثانياً: يكون تركيز الإلكترونات في الفلزات كبيرا جدا ، $10^{29} \text{ electron/cm}^3$ ، بينما يكون الغاز العادي في حدود $10^{25} \text{ electron/cm}^3$ ، وبمقارنة حجم عدد الإلكترونات (أو الجزيئات) مع حجم البلورة (أو الإناء في حالة الغاز العادي) نجد انه يمكن إهمال حجم الإلكترونات.

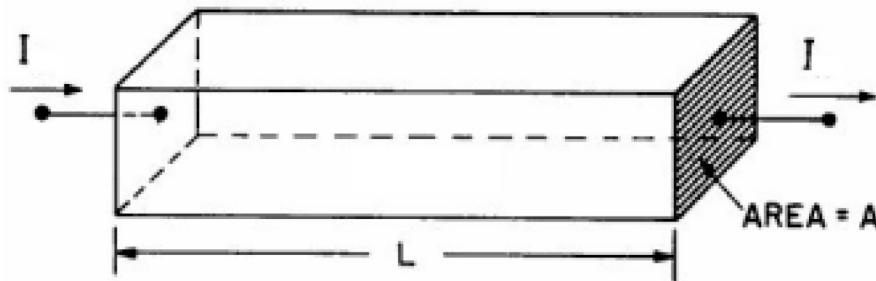
ثالثاً: يشبه غاز الإلكترونات الحرة الغاز العادي في كثير من الأوجه منها: أنه يمكن إهمال حجم مكوناته (حجم الإلكترونات) مقارنة بالحجم الكلى الذي يشغله الغاز، ويمكن إهمال القوى المتبادلة بين الإلكترونات الحرة.

التوصيلية الكهربائية للفلزات طبقا للنموذج الكلاسيكي

نجحت نظرية غاز الإلكترونات الحرة في تفسير العديد من الظواهر الفيزيائية وعلى رأسها قانون أوم (Ohm's law) للتوصيل الكهربائي في الفلزات. ينص هذا القانون على انه " عند تطبيق فرق جهد كهربائي، على سلك معدني فإن فرق الجهد يسبب مرور تيار كهربائي، /، داخل السلك طبقا للعلاقة،

$$I = \frac{V}{R}$$

حيث R المقاومة الكهربائية للسلك. وعند أخذ أبعاد السلك في الاعتبار (الطول ،مساحة المقطع، يمكن الحصول على كثافة التيار الكهربائي، المجال الكهربائي والمقاومة الكهربائية على النحو التالي،



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

حيث J كثافة التيار الكهربائي و E شدة المجال الكهربائي و R المقاومة الكهربائية و ρ المقاومة النوعية لمادة السلك. وتعرف التوصيلية النوعية، σ ، بأنها مقلوب المقاومة النوعية، ρ ، بمعنى أن، $\sigma = \frac{1}{\rho}$ ، وهى كمية فизيائية تصف الخصائص الكهربائية للمادة. ومن العلاقات أعلاه نحصل على،

$$J = \sigma E$$

أي أن كثافة التيار فى الموصل تتناسب مع شدة المجال الكهربائي المتكون عبر الموصل وهذا أيضا هو شكل من أشكال قانون أوم. يكون ثابت التناسب هو عبارة عن التوصيلية الكهربائية ، σ .

ويمكن إثبات أن التوصيلية الكهربائية ترتبط بالكترونات التوصيل في الفلز وكما يلي،

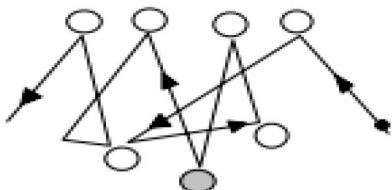
عندما يتحرك إلكترون واحد فى مجال كهربائي شدته E فإنه يتاثر بقوة مقدارها $-eE$ ، حيث e شحنة الإلكترون. ونظرا لتصادمات الإلكترون مع مكونات الوسط، فسوف تتولد قوة احتكاك مقدارها $m^* \frac{v}{\tau}$ ، حيث v معدل سرعة الإلكترون و τ زمن التصادم و m^* هي الكتلة الفعالة للإلكترون. أن تأثير التصادم في صورة الاحتكاك أو قوة اللزوجة يميل إلى تخفيض السرعة. باستخدام قانون نيوتن الثاني نحصل على،

$$m^* \frac{dv}{dt} = -e E - m^* \frac{v}{\tau} \quad \dots \dots \dots \dots \dots (*)$$

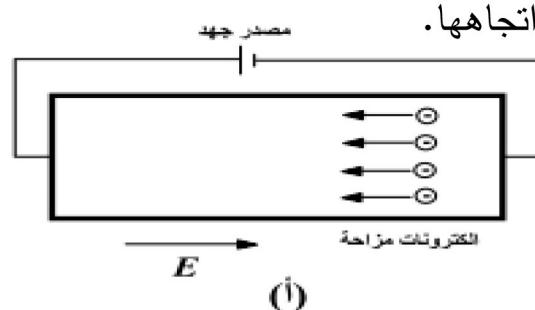
سوف نحل المعادلة أعلاه في حالة الاستقرار، أي عندما $\frac{dv}{dt} = 0$ ، وقد افترضنا سابقاً أن الإلكترونات تتحرك بصورة عشوائية بعد التصادم، وعليه فان معدل سرعة الإلكترون في حالة الاستقرار،

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

وهذه تسمى بالسرعة الإنגרافية (drift velocity) v_d . وتكون في عكس اتجاه المجال نظراً للشحنة السالبة للإلكترون. و تراكب هذه السرعة على سرعة أخرى أكبر بكثير وتعرف بالسرعة العشوائية (random velocity) v_r وتنتج عن الحركة العشوائية للإلكترون، $v_r \ll v_d$ ، تماماً كما في حالة الغاز العادي فإن الإلكترونات حركة عشوائية حتى في غياب المجال الخارجي وتكون ناتجة عن حقيقة أن الإلكترونات تتحرك وتتصادم ويتغير اتجاهها.



(ب) بيان للسرعة العشوائية للإلكترونات، حيث تمثل الدوائر مراكز تشتت



(ا) تطبيق مجال كهربائي على سلك معدني بواسطة مصدر جهد والسرعة الإنegrافية للإلكترونات.

بما أن الشحنة الكلية هي $-Ne$ - لكل وحدة حجم وحيث أن سرعة الإنجراف للإلكترون هي $v = -\frac{e\tau}{m^*} E$ ، فإن كمية الشحنة التي تعبر وحدة المساحة من المقطع في وحدة الزمن (كثافة التيار) تعطى بالعلاقة،

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

بمقارنة المعادلة الأخيرة مع القانون ($J = \sigma E$) يمكن الحصول على التعبير الآتي للتوصيلية الكهربائية.

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

يتضح من هذه المعادلة أن التوصيلية تزداد بزيادة تركيز الإلكترونات، N . كما يتضح أيضاً أن التوصيلية تتناسب عكسياً مع m^* وهذا منطقي لأنه كلما زادت كتلة الجسيم كلما كان تحركه صعباً داخل الشبكة. وحيث أن τ هو الزمن بين تصادمين متتالين، أي متوسط الزمن الحر، نلاحظ أنه كلما كان τ أكبر فإن الإلكترون يحتاج زمناً أكبر للتعجيل بواسطة المجال بين التصادمات وتكون سرعة الإنجراف أكبر وبالتالي تزداد التوصيلية (في حالة وجود المجال E).

يمكن حساب التوصيلية الكهربائية بواسطة المعادلة أعلاه وذلك من معرفة قيم المتغيرات في الطرف الأيمن. يسمى τ ، متوسط الزمن الحر و أيضاً بزمن الاسترخاء (relaxation time) ولمعرفة سبب هذه التسمية، دعونا نفترض أنه تم تطبيق مجال كهربائي لفترة طويلة كافية لنتكون السرعة الإنجرافية، v_{d_0} ، ثم تم إزالة المجال فجأة.

بعد إزالة المجال (أي $E=0$) فإن معادلة قانون نيوتن الثاني تتبع العلاقة:

يكون حل هذه المعادلة مناسباً للشروط الابتدائية وكما يلي:

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

تبين هذه المعادلة أن السرعة الإنجرافية تتناقص عند زيادة زمن الاسترخاء (عند عدم وجود المجال E). وللحصول على بعض الملامح الفيزيائية بوضوح، يمكن كتابة زمن الاسترخاء على الصورة التالية،

$$\tau = \frac{1}{v_r}$$

حيث l المسافة بين تصادمين متتالين و v_r هي السرعة العشوائية. و طبقاً لذلك يمكن كتابة التوصيلية الكهربائية على الصورة،

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

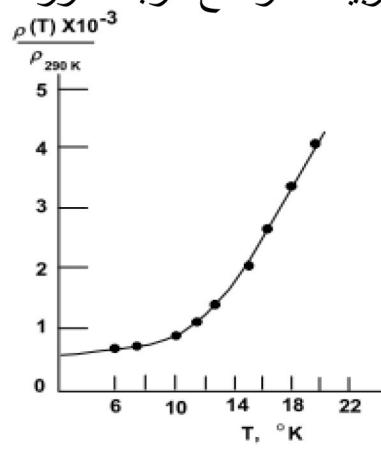
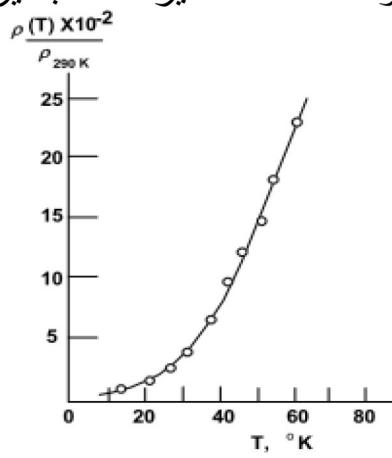
وعليه، يمكن تفسير التباين الكبير في قيم التوصيلية الكهربائية للمعدن والمواد شبه الموصولة، حيث يرجع ذلك إلى اختلاف كل من تركيز الإلكترونات N ومتسط طول المسار الحر τ والسرعة العشوائية للإلكترونات v_r .

في هذا الفصل، تم إدخال زمن الاسترخاء في المعالجة الرياضية نتيجة لوجود قوى الاحتكاك التي تعيق حركة الإلكترون. وتعزى قوى الاحتكاك هذه إلى وجود تصدامات للإلكترونات مع أيونات الفلز أثناء حركته داخل الشبكة البلورية تؤدي إلى تخفيض كمية حركة الإلكترونات.

يظهر هذا النموذج عدم اتفاق مع العديد من الحقائق التجريبية، وعلى سبيل المثال، يمكن حساب متسط طول المسار الحر بواسطة المعادلة: $\tau = \frac{l}{v_r}$ وبوضع $l = 10^6 m/s = 10^{-8} A^0$ و $v_r = 10^{-14} s$ نجد أن $\tau = 10^2 A^0 = 10^2 m$. وهذا يعني، أن الإلكترون يسير مسافة قدرها ٢٠ مرة بقدر المسافة بين الذرات وتكون هذه المسافة أكبر بكثير من المسافة المتوقعة فيما إذا كانت الإلكترونات تصطدم حقاً مع الأيونات عندما تمر بها، خاصة في التراكيب المتراصة والتي فيها يتوقع أن الإلكترونات لا تسير مسافة كبيرة بين التصادمات. يمكن شرح هذا التناقض بواسطة المفاهيم الكمية فقط.

اعتماد التوصيلية الكهربائية على درجة الحرارة:

تتغير التوصيلية الكهربائية للفلز مع درجة حرارته ويوصف هذا التغير عادة بتغير المقاومة النوعية ρ



مع درجة الحرارة

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

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m^*}{Ne^2\tau} \quad \dots \dots \quad (1)$$

لتفسير هذا السلوك، نستخدم التعبير الرياضي للمقاومة النوعية:

في الحقيقة، أن زمن التصادم τ هو مقدار احتمالية تشتت الإلكترون (بواسطة التصادم) في وحدة الزمن، بمعنى لو أن $10^{16} s = \tau$ فإن الإلكترون يتعرض لـ 10^{16} تصادما في الثانية الواحدة. ولكن كما بینا من قبل أن الإلكترون يعاني من التصادمات بسبب عدم كمال البناء البلوري وبسبب وجود الشوائب، حيث يمكن تقسيم اسباب عدم كمال البناء البلوري إلى صنفين:

الصنف الأول هو نتيجة اهتزاز أيونات الشبكة (الفنونات) حول مواضع اتزانها نتيجة الإثارة الحرارية للأيونات.

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

مما سبق يتضح أن احتمال تشتت الإلكترون هو مجموع احتمالات تصادم الإلكترون مع فنون واحتمال تصادمه مع عيب بلوري وبالتالي يمكن كتابة زمن التصادم على الصورة،

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_{ph}} \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

حيث يكون الحد الأول في هذه المعادلة نتيجة الشوائب وهو لا يعتمد على درجة الحرارة. و الحد الثاني نتيجة الفنونات والذي يعتمد على درجة الحرارة T . وبالتعويض عن المعادلة 2 في المعادلة 1 :

$$\frac{m^*}{N e^2} \frac{1}{\tau_i} + \frac{m^*}{N e^2} \frac{1}{\tau_{ph}} = \rho_i + \rho_{ph}(T) = \rho \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

وهكذا نلاحظ أن المقاومة النوعية عبارة عن جزئين:

الجزء الأول (ρ_i) يكون نتيجة التشتت بواسطة الشوائب (وهو لا يعتمد على درجة الحرارة) ويسمى المقاومة النوعية المتبقية (المتأخرة). أما الجزء الآخر من المقاومة النوعية فينتج من التشتت بواسطة الفنونات وهذا الجزء يعتمد على درجة الحرارة ويسمى المقاومة النوعية المثلية، والذي يعني المقاومة النوعية للعينة الندية.

هذه القاعدة المتمثلة في معادلة المقاومة النوعية اعلاه تسمى بـ قاعدة ماثييßen (Matthiessen rule).

فعد درجات الحرارة المنخفضة فإن التشتت بواسطة الفونونات يكون صغيراً ويمكن إهماله وتكون المقاومة النوعية $\rho_i \approx \rho$ وهي قيمة ثابتة. و مع ارتفاع درجة الحرارة فإن التشتت بواسطة الفونونات يصبح ذا قيمة فعالة وبالتالي فإن $(T) \rho_{ph}$ تزداد وهذا يسبب زيادة في المقاومة الكلية. بينما عندما تكون درجة الحرارة عالية بالقدر الكافي يصبح هذا التشتت سائداً وتكون المقاومة النوعية $\rho_{ph} \approx \rho$ ، أي ان، في مدى درجات الحرارة المرتفعة تزداد المقاومة النوعية زيادة خطية مع درجة الحرارة.

و من المتوقع أن المقاومة النوعية نتيجة الشوائب، ρ_i ، تزداد مع زيادة تركيز الشوائب N ، حتى لو كان هذا التركيز صغيراً. مع العلم أن $\rho_{ph} \gg \rho_i$ عند التركيز الواطئ للشوائب ماعدا عند درجات الحرارة المنخفضة.

السعة الحرارية وفقاً لأنموذج الالكترون الحر:

في نموذج غاز الالكترون الحر يتم التعامل مع الكترونات التوصيل كجسيمات حرية تخضع لقوانين الميكانيك الكلاسيكي. و حسب النظرية الحركية للغازات فإن الجسيم الحر المتزن عند درجة الحرارة T يمتلك متوسط طاقة مقدارها $(\langle \bar{E} \rangle = N_A \left(\frac{3}{2}\right) k_B T = \frac{3}{2} R T)$. لذلك فأن متوسط الطاقة لكل مول يكون:

(N_A) عدد افوكادرو، $(R=N_A k_B)$ الثابت العام للغازات. وعليه، تكون السعة الحرارية للإلكترونات بالشكل:

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

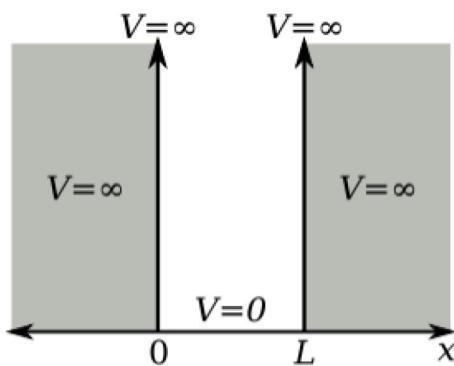
ويمكن كتابة السعة الحرارية الكلية للمعدن متضمنة الفونونات بالصورة:

$C = 3R + \frac{3}{2} R = 4.5 R$ عند درجات الحرارة العالية تصبح المعادلة السابقة بالشكل التالي:

تبين النتائج العملية ان السعة الحرارية للمعدن تساوي $(3R)$ تقريباً عند درجات الحرارة العالية تماماً كما في حالة المواد العازلة، بينما تبين القياسات الدقيقة (والتي تستبعد مشاركة الالكترونات في السعة الحرارية

الكلية) ان (C_e) تكون اقل من القيمة التقليدية ($\frac{3}{2}R^2$) بمعامل قدره 10^{-2} ، ولكشف هذا التناقض يجب التحول الى بعض المفاهيم الكمية (استخدام الميكانيك الكمي).

النظرية الكمية للاكترونات الحرية:



تعالج هذه النظرية وضع الاكترون الموجود في بئر جهد لانهائي طاقة الجهد له داخل المعدن ثابتة او تساوي صفر والطاقة الكلية تساوي الطاقة الحركية. حيث يعتبر المعدن هنا كصندوق جهد يتحرك داخله الغاز الالكتروني الحر وطاقة الكتروناته تكون مكممة وفقاً لحلول معادلة شروبنكر.

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

النظرية الكلاسيكية لـ درود استخدمت طاقة الاكترون على أساس توزيع ماكسويل-بولتزمان ، من العلاقة التالية:

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

بينما النظرية الكمية لسميرفيلد اعتمدت التوزيع الكمي لفيرمي ديراك ، كما يلي:

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

طبقاً لميكانيك الكم فان طاقة الاكترون في المعدن تكون مكممة (عند درجة حرارة $0^{\circ}K$) وحسب مبدأ باولي للاستبعاد ، فان الكترونين اثنين فقط يختلفان بالعزم المغزلي يشغلان كل مستوى طاقة كما في الشكل

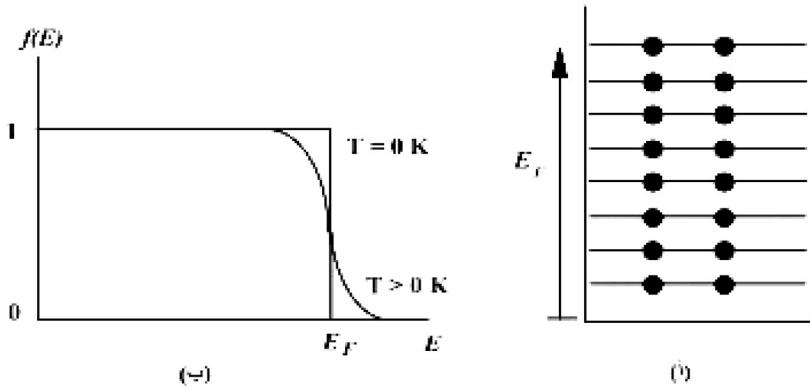
التالي (أ). والمعادلة توزيع فيرمي تخضع لمبدأ باولي للانفراد، ويدعى أعلى مستوى طاقة مشغول بالالكترونات بمستوى فيرمي E_F وحسب علاقه فيرمي أعلاه فان:

$$If : T = 0 , E < E_F \leftrightarrow f(E) = 1$$

$$If : T = 0 , E > E_F \leftrightarrow f(E) = 0$$

$$If : T = 0 , E = E_F \leftrightarrow f(E) = \frac{1}{2}$$

قيم دالة فيرمي تدل على ان مستويات الطاقة التي تقع اسفل مستوى فيرمي E_F تكون ممتلئة تماما بينما تكون المستويات اعلى مستوى فيرمي فارغة 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 مستوى مشغول بطاقة فيرمي Fermi energy ومستوى الطاقة بمستوى فيرمي Fermi level ويتم وصف توزيع الالكترونات بدالة الطاقة بدالة تسمى دالة توزيع الطاقة 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 توزيع فيرمي-ديراك أعلاه كما في الشكل (ب)

تكون هذه الدالة شبيهة بدالة التوزيع عند الصفر المطلق ما عدا بالقرب من مستوى فيرمي حيث يتم اثارة عدد صغير من الالكترونات اسفل من مستوى فيرمي وتنتقل الى مستويات أعلى من مستوى فيرمي، ولا يشمل هذا المستويات البعيدة الى الأسفل مما يدل على ان الحرارة لا تتوزع بالتساوي على الالكترونات كما

في النظرية الكلاسيكية. ويمكن استخدام دالة التوزيع أعلاه لحساب الطاقة الحرارية وبالتالي يمكن حساب السعة الحرارية للإلكترونات وكما يلي:

بما ان الإلكترونات التي تقع في المدى kT من مستوى فيرمي هي فقط التي تثار، فاننا يمكننا ان نخلص بأن عددها يكون kT/E_F . لهذا، فإن عدد الإلكترونات التي تثار لكل مول في حدود $N_A(kT/E_F)$. و حيث ان كل الكترون يمتلك متوسط طاقة مقداره kT ، فإنه الطاقة الممتصة لكل مول تكون تقريباً في حدود

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

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

فتقون السعة الحرارية بالشكل:

تعرف درجة حرارة فيرمي T_F من العلاقة $E_F = kT_F$ ، وباستخدام هذا التعريف يمكن كتابة السعة الحرارية على

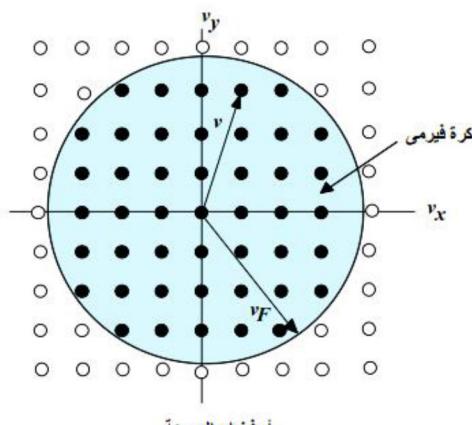
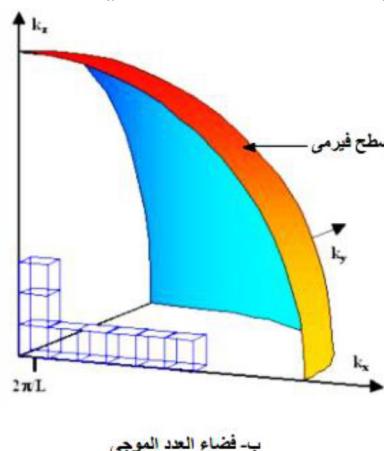
$$C_e = 2R \left(\frac{T}{T_F} \right)$$

الصورة التالية:

سطح فيرمي

ان الإلكترونات في المعدن تكون في حالة حركة عشوائية مستمرة ويمكن اعتبارها جسيمات حرية لذلك
فإن طاقة الإلكترونات تعتبر كلها طاقة حركية يمكن كتابتها بالشكل: $E = \frac{1}{2} m^* v^2$ ، حيث v سرعة
الجسيم و m^* هي الكتلة الفعالة للجسم. ولفهم وتعريف سطح فيرمي سوف ندرس الكترونات التوصيل في
فضاء السرعة (v_x, v_y, v_z) وبما ان الإلكترونات تتحرك بسرعة عشوائية مختلفة فيمكن تمثيلها بفضاء العدد
الموجي لمفهوم سطح فيرمي كما في الشكل أدناه :

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



نكون سرعة فيرمي كبيرة جداً، فعند التعويض في المعادلة السابقة بالطاقة $E_F = 5 \text{ eV}$ نجد ان:

$$v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m^*}} \approx 10^6 \text{ m/sec}$$

وهي اصغر من سرعة الضوء بمائة مرة. وهكذا فإن الالكترونات الموجودة عند سطح فيرمي تتحرك بسرعة كبيرة جداً، بالإضافة إلى أن سطح فيرمي لا يعتمد علا درجة الحرارة.

تتعين طاقة فيرمي اساساً **بواسطة تركيز الالكترونات**، فكلما زاد التركيز كلما ارتفع مستوى الطاقة الاعلى اللازم لتسكين كل الالكترونات وبالتالي تكون طاقة فيرمي اعلا. ويمكن كتابة طاقة فيرمي بالشكل التالي:

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

تأثير سطح فيرمي على التوصيلية الكهربائية

لدراسة تأثير سطح فيرمي على التوصيلية الكهربائية ومقارنتها مع **الصورة التقليدية في غياب المجال الكهربائي** تتمركز كثرة فيرمي عند نقطة الاصل، كما في الشكل (أ) اعلاه، وبسبب عشوائية الحركة للإلكترونات وفي جميع الاتجاهات تكون محصلة التيار الكهربائي صفر في حالة غياب المجال الكهربائي.

عند **تطبيق مجال كهربائي** بالاتجاه الموجب لمحور x مثلاً فان كل الكترون يكتسب سرعة انحرافية (ازاحية) v_d ، لذا يمكن كتابة معادلة الحركة حسب قانون نيوتن الثاني كما يلي:

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

و تؤدي هذه السرعة إلى إزاحة سطح فيرمي عكس اتجاه المجال المطبق وهذه الإزاحة تكون صغيرة وان معظم الالكترونات يلغى تأثير بعضها بعضاً ولكن يوجد عدد قليل من تأثير الالكترونات لا يتلاشى (الجزء

المضلل من الشكل ب أعلاه) وبالتالي ينتج التيار الكهربائي الذي يكون مسؤوال عن التوصيلية. وتركيبز هذه الالكترونات هو $J = -eNv_F$ - وسرعة كل الکترون هي v_d ، لذا فان كثافة التيار الناتج هي :

و بالتعويض عن سرعة فيرمي من قانون سرعة الانجراف: $v_d = -\left(\frac{e\tau}{m^*}\right)E$ ، فنحصل على:

$$J = \frac{N e^2 \tau_F}{m^*} E_F$$

حيث τ_F هو زمن تصادم الالكترون الموجود عند سطح فيرمي. لذلك يمكن كتابة التوصيلية الكهربائية بالصورة:

$$\sigma = \frac{N e^2 \tau_F}{m^*} \dots \dots \dots (**)$$

المعادلة السابقة هي معادلة تقريرية و لا تختلف عن المعادلة التي حصلنا عليها بالطريقة التقليدية (المعادلة **) فيما عدا انه تم استبدال زمن التصادم τ بزمن فيرمي للتصادم τ_F . وهكذا يتبيّن ان الصورة الحقيقية للتوصيلية الكهربائية تختلف قليلاً عن الصورة التقليدية التي يفترض فيها ان جميع الالكترونات تتحرك بسرعة v_d وجميعها تشارك بالتساوي في حمل التيار، في حين ان التيار يحمل بواسطة عدد قليل فقط من الحاملات وهي (الالكترونات) التي تتحرك بسرعة عالية. ومن الواضح ان، كلا الصورتين تعطي نفس النتيجة ولكن التصور الاخير (المعادلة **) هو الاكثر دقة .

يتضح الان اهمية سطح فيرمي في ظواهر النقل، حيث ان التيار الكهربائي يحمل بواسطة الالكترونات التي تقع فقط بالقرب من سطح فيرمي، وليس للإلكترونات البعيدة عن سطح فيرمي دوراً بالتوصيل الكهربائي.

التوصيلية الحرارية الالكترونية في المعدن

تدفق الطاقة الحرارية من الطرف الاعلى درجة حرارة الى الطرف الاقل ويتناوب التيار الحراري مع

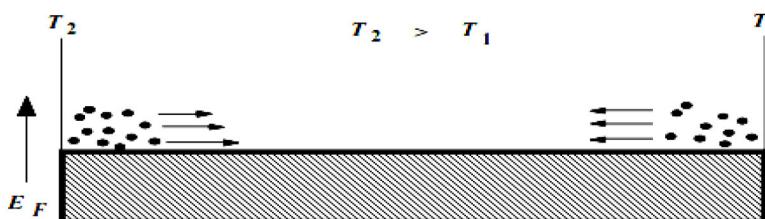
الميل الحراري، أي ان:

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

حيث K يمثل التوصيلية الحرارية. تعي المواد العازلة تنتقل الحرارة اساساً بواسطة الفونونات، ولهذا يمكن كتابة التوصيلية الحرارية كمجموع مشاركة كل من الالكترونات والفونونات وكما يلي:

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

K_e : التوصيلية الحرارية للإلكترونات، K_{ph} : التوصيلية الحرارية للفونونات. و في **معظم المعادن** تكون مشاركة الالكترونات هي الغالبة و اكبر من مشاركة الفونونات ($K_e \approx 100 K_{ph}$)، لذا سنعمل تأثير الفونونات في المعالجة الحالية. و يمكن توضيح كيف تحدث عملية التوصيل الحراري بواسطة الالكترونات من خلال الشكل التالي:



مخطط يوضح **فيزياء التوصيل الحراري** وفيه تقوم **الإلكترونات ذات الطاقة الأعلى (الموجودة على اليسار)** بنقل **الطاقة الحرارية إلى الطرف الأيمن**.

عند الطرف الساخن(الطرف اليسار) T_2 تتحرك الالكترونات في جميع الاتجاهات ما عدا جزء معين منها يتحرك الى اليمين ويحمل الطاقة الحرارية الى الطرف البارد (الطرف اليمين) T_1 .

و بالمثل، عند الطرف البارد T_1 تتحرك الالكترونات في جميع الاتجاهات ما عدا جزء معين منها يتحرك نحو اليسار و يحمل الطاقة الحرارية الى الطرف الساخن. وبالرغم من ان عدد الالكترونات التي تتحرك في اتجاهين متضادين يكون متساوياً، الا انه في الوسط تكون طاقة الالكترونات المتحركة بالاتجاه المعاكس، وبالتالي فان المحصلة النهائية هي انتقال الطاقة الى اليمين مسببة تياراً حرارياً. مع ملاحظة ان الطاقة الحرارية تنتقل بواسطة تلك الالكترونات القريبة من سطح فيرمي و ذلك لأن الالكترونات الأخرى (الالكترونات الموجودة في العمق) تلغى وتلاشي تأثير بعضها بعضاً.

لحساب التوصيلية الحرارية نستخدم العلاقة التالية:

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

، حيث C_V الحرارة النوعية عند حجم ثابت و v سرعة الالكترونات و l متوسط طول المسار الحر للالكترونات. وسوف نعرض حساب التوصيلية الحرارية من خلال علاقة السعة الحرارية C_V طبقاً للطريقتين **الคลasicية (نظرية درود) والكمية (نظرية سمرفيلد)** :

اولاً: حسب النظرية الالasicية:

من علاقة التوصيلية الكهربائية نعوض عن طول المسار الحر كالتالي:

$C_e = \frac{3}{2} N K_B$ (3) والسعنة الحرارية هي للالكترونات لذا نستخدم علاقة C_e و هي كما يلي:

$K_e = \frac{K_B m^* \sigma}{2e^2} v^2$ (4) (H.W.) بتعويض المعادلات (2) و (3) في (1):

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

و بعد تعويض المعادلة (5) في المعادلة (4)، نحصل على قانون وايدمان - فرانز:

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

كما ويمكن اعادة كتابة المعادلة اعلاه للحصول على ثابت لورنتز L ، وكما يلي:

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

وفي الواقع ان هذه القيمة لثابت لورنتز اقل من القيمة العملية، والسبب يعود هو افتراض **النظرية الالasicية** ان الالكترونات تساهم في التوصيل الحراري عند درجة حرارة الغرفة، وهذا يناقض الواقع.

ثانياً: حسب النظرية الكمية:

هنا ، يجب استبدال كل من: v و l و C_v في العلاقة (1) اعلاه بـ: v_F و l_F و C_e على التوالي:

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

و باستخدام تعريف هذه الرموز :

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

وبعد تعويض العلاقات من معادلة (٨) في المعادلة (٩) ، نجد ان التوصيلية الحرارية لالكترونات هي:

$$K_e = \frac{\pi^2 N K_B^2 T}{3m^*} \tau_F \quad \dots \dots \quad (10) \quad \text{H.W.}$$

ولايجاد قانون وايدمان - فرانز و ثابت لونتز ، نقسم المعادلة (١٠) على قيمة التوصيلية المعرفة طبقا للنموذج الكمي ($\sigma = \frac{N e^2}{m^*} \tau_F$) ، نحصل على:

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

فشل نموذج الالكترون الحر:

اكثر اهم الصعوبات التي تواجه هذا النموذج، هي:

(أ) يفترض النموذج ان التوصيلية الكهربائية تتناسب مع تركيز الالكترونات. و لكن المعادن ثنائية التكافؤ تمتلك توصيلية اقل من توصيلية المعادن احادية التكافؤ.

(ب) الدراسات العملية لسطح فيرمي بينت انه ليس كروي الشكل، وهذا مناقضاً لهذا النموذج .

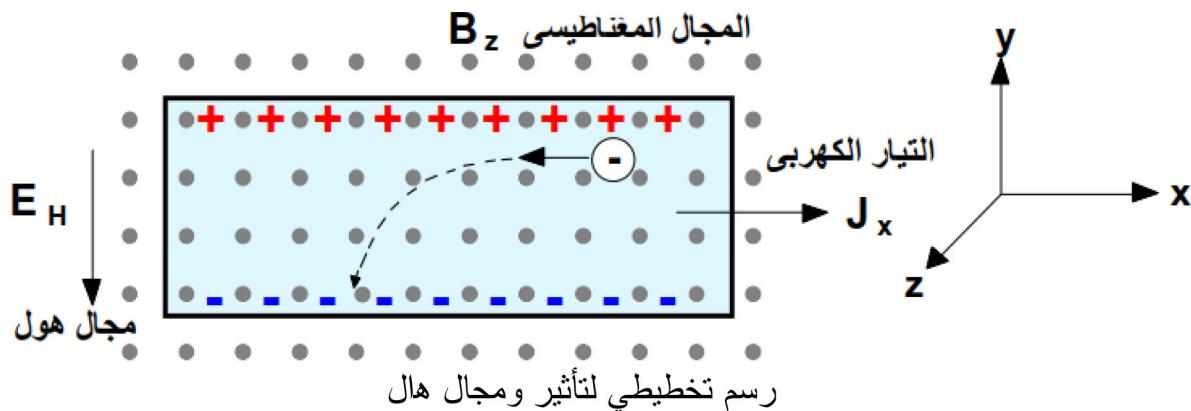
(ج) ان بعض المعادن مثل الزنك تظهر قيم موجبة لثابت هال (الذي سنوضحه لاحقاً)، بدلاً من القيم السالبة المفترضة من قبل هذا النموذج.

حركة الالكترونات في المجال المغناطيسي ELECTRON MOTION IN A MAGNETIC FIELD

يولد تطبيق مجال مغناطيسي على المعدن العديد من التأثيرات والتى تنتج من إلكترونات التوصيل، مثل تأثير هال (Hall's effect) والذي يستخدم فى فحص خصائص إلكترونات التوصيل.

تأثير هال 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، أي في اتجاه محور y . تعرف الظاهرة السابقة بتأثير هال ويمكن توضيحها بالشكل الاتي:



لفهم هذا التأثير نفترض أولاً حالة ماقبل تطبيق المجال المغناطيسي. في هذه الحالة يتدفق التيار الكهربائي في الاتجاه الموجب لمحور x وهذا يعني أن الإلكترونات التوصيل تتحرك بسرعة انجراف v في الاتجاه السالب لمحور x . عند تطبيق المجال المغناطيسي فإن الإلكترونات تقع في نفس الوقت تحت تأثير قوة لورنتز (Lorentz force) مقدارها $\vec{F} = -e(\vec{v} \times \vec{B})$ وتسبب هذه القوة انحصاراً لحركة الإلكترونات في الاتجاه الأسفل كما هو مبين بالشكل اعلاه. ومع مرور الوقت تتكدس الإلكترونات على السطح السفلي وتتولد نتيجةً للاستقطاب شحنات موجبة مساوية على السطح العلوي. يولد تراكم الشحنات السالبة والموجبة على السطحين السفلي والعلوي مجالاً كهربائياً يسمى مجال هال.

لحساب مجال هال افترض أن قوة لورنتز التي تؤدي إلى تراكم الشحنات في المكان الأول تكون في الاتجاه السالب لمحور y وتعطى بالعلاقة:

$$F_L = e v_x B_z$$

اختفاء الإشارة السالبة (نتيجة الضرب الاتجاهي) من المعادلة السابقة يعني أن F_L تكون سالبة وذلك لأن v_x في الاتجاه السالب لمحور x ، كما موضح في الشكل السابق. ينتج المجال المتكون، من الشحنة الموجودة على السطح، قوة تعاكس قوة لورنتز. تستمر عملية تراكم الشحنة حتى تتساوى قوة هال (F_H) تماماً مع قوة لورنتز ونحصل على حالة اتزان. عند هذه الحالة تكون $F_L = F_H$ وبالتالي نحصل على،

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

ويسمى هذا المجال بمجال هال.

أحياناً يكون من المفيد التعبير عن هذا المجال بكميات قابلة للقياس ولذلك يتم التعبير عن السرعة

v_x بدلالة كثافة التيار:

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

وهذا يؤدي إلى أن المجال:

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

يتضح من معادلة مجال هال انه يتاسب طردياً مع كل من كثافة التيار وشدة المجال المغناطيسي ويعرف ثابت التتناسب $\left(\frac{E_H}{J_x B_z}\right)$ هذا ثابت هال ويرمز له عادة بالرمز R_H . وهكذا يكون ثابت هال على الصورة:

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

تعتبر النتيجة السابقة مهمة جداً من الناحية العملية. وبما أن ثابت هال يتتناسب عكسياً مع كثافة الإلكترونات (N) فإن هذا يعني أننا يمكننا تعين N بواسطة قياس جهد هال عملياً وتعتبر هذه الطريقة هي الطريقة القياسية لتعيين تركيز الإلكترونات في المادة. ومن الناحية العملية فإن هذه التقنية ذات أهمية عملية لأنها، بخلاف N ، فإن الكمية الأخرى التي يعتمد عليها ثابت هال هي شحنة الإلكترون (e^-) وهي ثابت فيزيائي أساسي وقيمه معروفة بدقة.

من السمات الأخرى المفيدة لثابت هول والتي تعطى معلومات إضافية عن المادة هي أن إشارة الثابت تحدد نوع حاملات التيار، حيث تدل الإشارة السالبة على حاملات التيار هي الإلكترونات (كما في الفلزات)، بينما تدل الإشارة الموجبة على أن حاملات التيار هي الفجوات الموجبة (كما في اشباه الموصلات) حيث يمكن كتابة معامل هال للفجوات التي تركيزها P كما يلي:

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

يبين التحليل السابق سمه مهمة لعملية انتقال الإلكترونات في وجود المجال المغناطيسي وهي أن التيار نفسه المتدايق في اتجاه محور x لا يتاثر بالمجال المغناطيسي. ولهذا فإن المقاومة الكهربائية لا تعتمد على المجال المغناطيسي.

ثابت هال	المعدن	ثابت هال	المعدن
-0.72	<i>Au</i>	-2.50	<i>Na</i>
+0.60	<i>Cd</i>	-1.7×10^{-10}	<i>Li</i>
+0.30	<i>Zn</i>	-0.55	<i>Cu</i>
-0.30	<i>Al</i>	-0.84	<i>Ag</i>

قيم ثابت هال بوحدات فولت.م^٣ / أمبير.وبيير مقاسه في درجة

حرارة الغرفة لبعض المعادن الشائعة