

الخواص الكهربائية للمواد الصلبة

Electrical Properties of Solids

Introduction

8.1 المقدمة

ستتناول في هذا الفصل دراسة خواص الكهربائي والتوصيل الحراري الإلكتروني للمواد الصلبة الفلزية. كما هو معروف أن عناصر المواد الصلبة تحتوي إما على أيونات موجبة وسالبة أو على الكترونات. فإذا أثر مجال كهربائي أو مغناطيسي على هذه الأجسام المشحونة، فإن حركتهم سوف تتأثر حيث تفقد الصفة العشوائية في الحركة لتصبح ذات حركة اتجاهية. إن أهم العوامل التي تثير على هذه الحركة هي:

- 1- طاقة الكترونات التكافؤ الموجودة في الغلاف الخارجي للذرة.
- 2- حركة برم spin الإلكترونيات في الذرة
- 3- التعويق أو التخلف الذي يصاحب المجال الكهربائي والمغناطيسي Hysteresis
- 4- البنية البلورية للذرة الصلبة

Electrical Conductivity of Solids

8.2 التوصيل الكهربائي للمواد الصلبة

يعرف التوصيل الكهربائي في المواد الصلبة على أنه قابلية انتقال الشحنة الكهربائية من موقع إلى آخر وتعتمد هذه على الأيونات والتي تتوقف قابلية حركتهم على نوع المادة الصلبة المكونة لهم والاليترونات وكذلك الفراغات الإلكترونية Electronic Vacancy. تكون الفراغات الإلكترونية في البنية البلورية ذات الاوامر التساهمية في حالة فقدان أحد الاليترونات من المزدوج الإلكتروني للأصارة. كما يتكون الفراغ الإلكتروني في المواد ذات الاوامر الأيونية عند كسر الأصارة الأيونية فيتكون في هذه حالة

الكترون حر Free electron وفجوة Hole . وتعتبر الفجوة شحنة موجبة على الرغم أنها في الحقيقة نقص في الشحنة السالبة ضمن البنية البلورية .

في التوصيل الابيوني يكون الوسيط الحامل للشحنات charge carries المنشورة له إما أيونات سالبة أو موجبة . أما في التوصيل إلى الالكتروني فالاكترونات هي وسيط النقل . ويرمز لمعامل التوصيل الكهربائي σ الذي هو حاصل ضرب عدد حاملات الشحنات (n) ومقدار الشحنة q التي يحملها الحامل الواحد وقابلية حركة حاملات الشحنات (μ) أي ان mobility

$$\sigma = n q \mu \quad \dots(8.1)$$

لقد اعتمد تصنيف المواد الصلبة على معاملات توصيلها الكهربائي ، فأننا نجد أنواعاً ثلاثة :

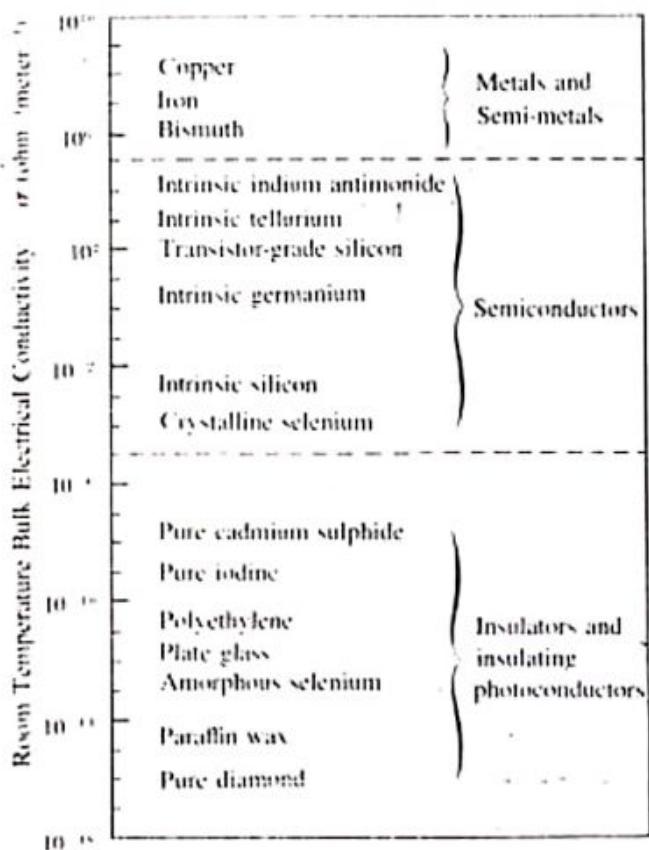
- 1 مواد جيدة التوصيل الكهربائي وهي المواد الفلزية مثل النحاس الذي يكون معامل توصيله الكهربائي محدود $10^7 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$
- 2 آثاء الموصلات مثل السليكون والجرمانيوم وكبريتيد الزرنيخ الذي معامل توصيله محدود $10^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$
- 3 مواد رديئة التوصيل الكهربائي أو عازلة كهربائياً مثل الأبوبيت ومعامل توصيله محدود $10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$

يبين الشكل 8.1 تقسيماً نسبياً (طيفاً) لبعض العناصر حسب قيم توصيلها الكهربائي . ومن هذا الشكل يتضح مقدار التغير الكبير في الصفات الكهربائية للمواد الصلبة المختلفة .

Electron Conductivity in Metals

8.3 التوصيل الالكتروني في الفلزات

ان من الخواص الشائعة للفلزات تمثل بتوصيلها الكهربائي والحراري الجيدان . وكذلك تتميز بخواص أخرى مثل المثانة Strength والعاكسية الضوئية Optical reflectivity المسؤولة عن تميز الفلزات بظهورها البراق . تعتمد الخواص هذه على البنية الذرية والتغيرات الذرية Atomic Parameters لذرات الفلزات وأهمها عدد الكترونات التكافؤ Valence electrons لكل ذرة . يطلق تعبير الكترونات التكافؤ على تلك الالكترونات التي تشغّل الغلاف الخارجي للذرة الحرّة التي تستعمل لربط الذرات بعضها البعض لتشكل بلورة . أما عدد الكترونات التكافؤ فيختلف من عنصر إلى آخر ولكن



الشكل (8.1) طيف لبعض العناصر حسب قيم توصيلها الكهربائي

يكون دانماً أقل من العدد اللازم لأشباع أو ملء الغلاف الخارجي للذرة حرقة . ويطلق على الكترونات التكافؤ لذرة حرقة بالكترون 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 الحرقة مضروباً في عدد الذرات لوحدة الحجم ، ويعبر عن ذلك رياضياً بـ

$$n = Z \left(\frac{\rho}{M} \right) N_A \quad \dots (8.2)$$

حيث ان

Z التكافؤ الذري

ρ كثافة الفلز

M الوزن الذري للفلز

N_A عدد افوكادرو

يطلق على الكترونات التوصيل مصطلح غاز الالكترون الحر، او 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. ويختلف الغاز الالكتروني الحر في الفلز عن الغازات الاعتيادية بعض الصفات المهمة :

- 1- يكون الغاز الالكتروني الحر ذات شحنة سالبة بينما تكون جزيئات الغاز الاعتيادية متعادلة الشحنة في الغالب ولذلك يمكن اعتبار الغاز الالكتروني الحر في فلز مثل بلازما Plasma وهي مادة عالية التأين ، فيها اعداد متساوية من النويات الذرية المؤينة والالكترونات الحرية.
 - 2- يكون تركيز الالكترونات في المعاذر كبيراً جداً (حوالي $10^{23} \times 2$ الالكترون لكل متر مكعب ، حيث يعتمد تركيز الالكترونات (اي كثافة الغاز الالكتروني الحر) على موقع الذرات الفلزية في الجدول الدوري بينما يكون تركيز الغاز الاعتيادي حوالي 10^{25} جزيئة لكل متر مكعب.
- وكماينا سابقاً ان خاصية التوصيل الكهربائي والحراري للمواد الفلزية تعتمد على الكترونات التكافؤ او الغاز الالكتروني الحر فعليه اجريت دراسات عديدة للخاصيتين المذكورتين ووضعت نظريات مختلفة لتصريف الغاز الالكتروني الحر في المواد الفلزية . ولقد تطورت هذه النظريات ومرت بثلاثة مراحل.
- 1- النظرية الكلاسيكية للغاز الالكتروني الحر: ولقد وضعت من قبل العالمين درود Drude ولوتنز Lorentz وقد افترضا فيها ان الفلزات تحتوي على الكترونات حرية تخضع في حركتها لقوانين الميكانيك الكلاسيكي.
 - 2- النظرية الكمية للغاز الالكتروني الحر: وقد وضعها العالم سيرفيلي Sommersfeld عام 1928 حيث فرض وجوب خضوع الالكترونات الحرية في الفلزات لقوانين ميكانيك الكم.
 3. نظرية الحزم : وقد درست من قبل العالم بلوخ Bloch عام 1928 وكرونث وبني Kronig – Penney حيث اعتبروا حركة الالكترونات في بيتان جهد دوري ناشيء عن الشبكة Periodic Potential field

ف عند الدرجات الحرارية الاعتيادية تكون قيمة جذر متوسط مربع السرع حوالي 10^5 متر لكل ثانية.

8.5 النظرية الكلاسيكية للغاز الإلكتروني الحر.

Classical theory for Free Electron Gas

لقد لخصت النظرية الكلاسيكية للغاز الإلكتروني الحر واعيد النظر فيها في سنة (1900) من قبل العالم الألماني درود Drude الذي قام بمسح شامل لخواص المادة البصرية. وفي عام 1905 طور العالم لورنتز Lorentz نظرية درود والتي تدعى في الغالب بنظرية درود - لورنتز Drude - Lorentz

8.5.1 نظرية درود للتوصيل الإلكتروني

Drude Theory for Free Electron Conductivity

تعد نظرية درود أول نظرية كلاسيكية بسيطة للغاز الإلكتروني الحر في الفلزات. لقد صور درود البنية البلورية لاي فلز على انه رص من قلوب الايونات الموجبة Positive ion cores يخللها عدد كبير من الالكترونات الحرة ناتجة من مساهمة كل ذرة في الفلز بالكترون او اكثر ويطلق على هذه الالكترونات بالكترونات التكافؤ او الالكترونات التوصيل. ان هذه الالكترونات هي التي تتأثر بال المجالات الكهربائية والمغناطيسية. لقد افترض درود ان الالكترونات هذه بالرغم من شحانتها السالبة تتصرف كجزيئات متعادلة في غاز مثالي. كما اهل وجود المجال الدوري الذي تتحرك فيه الالكترونات والذي يرجع الى دورية الشبيكة. وهكذا وضع درود نظريته للتوصيل الحراري والكهربائي للفلزات باستخدام النظرية الحركية للغازات.

لقد افترض درود ان الالكترونات التوصيل تستطار scattered نتيجة تصادمها العشوائي بقلوب الايونات الموجة اي ان معدل سرعتها بعد كل تصادم مباشر يساوي صفراءً. وعند تسلط مجال كهربائي خارجي على فلز تكتسب الالكترونات تعجلاً اي تغير قيمة او اتجاه سرعة انحراف الالكترونات Drift velocity او كل من القيمة والاتجاه. ولكن هذا التغير يُباد ويُستأصل عند كل تصادم بين الالكترونات وقلوب الايونات الموجة ، اي ان الالكترون. بسبب التصادم. يفقد جمع طاقته التي اكتسبها بواسطة.

المجال الكهربائي المسلط وان سرعته بعد التصادم تكون عشوائية ليس لها علاقة باتجاه حركته قبل التصادم وكأن اصطدام الكترون بقلب ايون موجب يسبب للالكترون بعد التصادم مباشرة فقدان تصرف حاليته الحركية قبل التصادم. ان هذا يعني التغيير في سرعة الالكترون يظهر فقط خلال فترة بين تصادم وآخر ولذلك يزداد تأثير المجال الكهربائي المسلط على الكترونات التوصيل كلما ازدادت الفترة الزمنية بين تصادمين متتالين وتدعى هذه الفترة بمتوسط الزمن الحر او 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 الكترون لقطع المسافة بين تصادمين متتالين.

نفرض ان مجموعة من الكترونات التوصيل n_0 عند زمن $t=0$ ، ونفرض ان عدد الالكترونات الناجية survived من اي تصادم بعد مرور زمن t هو:

$$n_t = n_0 \exp \left(-\frac{t}{\tau_m} \right) \quad \dots(8.16)$$

ان المعدل الزمني الذي يوجه تزيل التصادمات ببعضها من الالكترونات الناجية من اي تصادم خلال الزمن t يعطي بالعلاقة الآتية :

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{n_t}{\tau_m} = \frac{n_0}{\tau_m} \exp \left(-\frac{t}{\tau_m} \right) \quad \dots(8.17)$$

فبعد تسليط مجال كهربائي خارجي على معدن يكون توزيع السرع موحد الخواص في جميع الاتجاهات Isotropic ولذلك يساوي معدل سرعة الالكترونات بأي اتجاه كان صفرًا على الرغم من استمرارها في الحركة واصطدامها بقلوب الايونات الموجبة. وعند تسليط مجال كهربائي خارجي ثابت القيمة والاتجاه تتأثر الالكترونات الحرة بتعجيل منتظم وتعاني من ازدياد سرعها مع الزمن بموجب قوانين نيوتن. وبعد مرور زمن t من بدء تسليط المجال الكهربائي يكتسب الالكترون الذي لم يعان استطارة خلال هذه الفترة ، سرعة انحراف فضلاً عن سرعة حركته الحرارية التي مقدارها Δv اي ان :

$$\Delta \bar{v}_t = \left(-\frac{e\bar{E}}{m} \right) t \quad \dots(8.18)$$

$$\Delta \bar{V} = \left(- \frac{e \bar{E} \tau_m}{m} \right) \quad \dots(8.23)$$

اما اذا فرضنا ان الفلز يحتوي على عدد (n) من الالكترونات لكل متر مكعب ، وان جميعها تتحرك بسرعة انحراف ثابتة \bar{V} في مجال كهربائي \bar{E} ، فعليه تكون كثافة التيار الكهربائي :

$$J = (-en \Delta \bar{V}) = ne^2 \tau_m \bar{E} / m = \sigma \bar{E} \quad \dots(8.24)$$

حيث أن :

$$\sigma = ne^2 \tau_m / m \quad \dots(8.25)$$

تمثل σ معامل التوصيل الكهربائي وهي كمية موجبة غير متوجهة . إن العلاقة التي تربط \bar{E} ، J هي علاقة خطية ومنها يمكن تقدير قيمة معامل التوصيل الكهربائي σ بدلالة المقادير المعروفة n و m و τ_m . ويمكن التعبير عن قيمة معامل التوصيل الكهربائي σ باستخدام الحركة الانحرافية Drift mobility والتي تعرف على أنها السرعة الانحرافية المنتظمة . لكل وحدة مجال كهربائي أي أن :

$$\mu = \frac{\Delta \bar{V}}{\bar{E}} = \frac{e \tau_m}{m} \quad \dots(8.26)$$

ويعوض المعادلة (8.26) في (8.25) ، نحصل على :

$$\sigma = ne\mu \quad \dots(8.27)$$

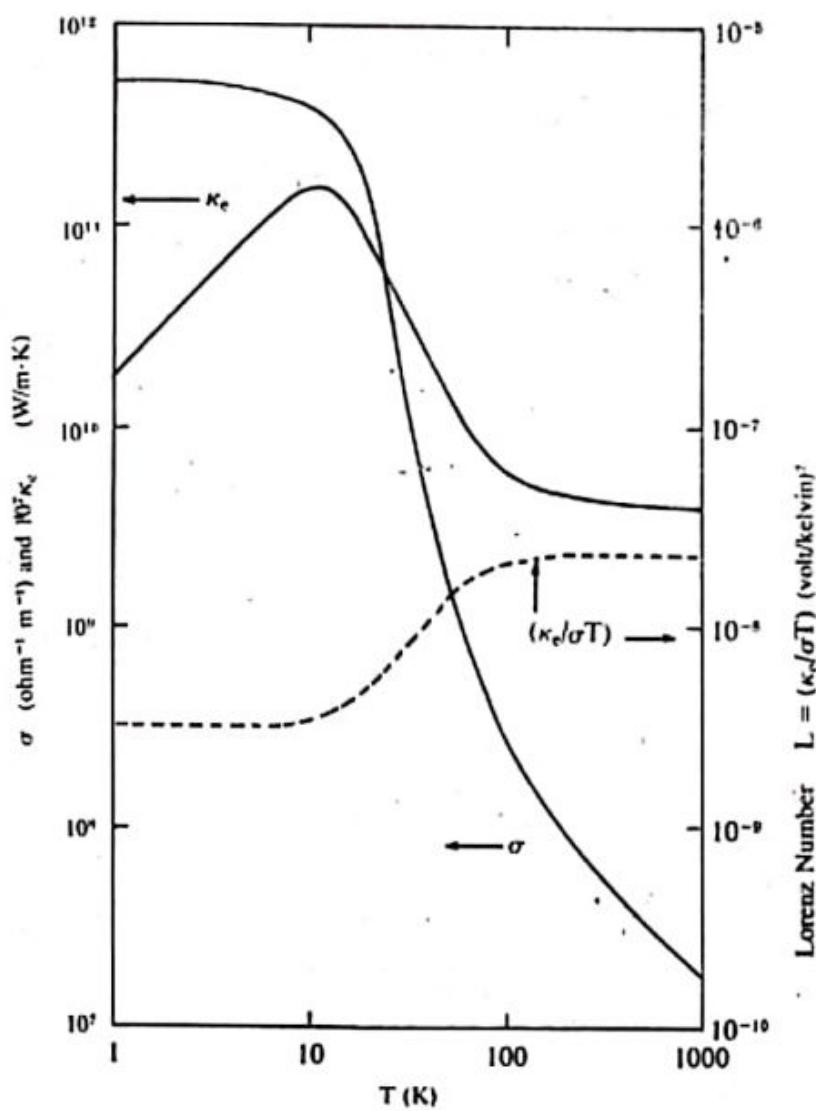
ويمكن كتابة المعادلة (8.25) بدلالة متوسط المسار الحر ودرجة الحرارة . يعرف متوسط المسار الحر الالكتروني λ على انه المسافة التي يتحركها أي الكترون توصيل بفاعلية انطلاق الحراري (S_{th}) خلال متوسط الزمن الحر τ_m ويقصد بالانطلاق الحراري S_{th} انطلاق الكترون عند حركته من مركز استطارة الى مركز استطارة اخرى ، أي ان :

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

ويعوض المعادلة (8.27) في (8.25) نحصل على :

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

ويمكن التعبير عن معامل التوصيل الكهربائي بموجب نظرية درود بالصيغة الثلاثة المذكورة في المعادلة (8.29). تبين المعادلة (8.29) أن معامل التوصيل الكهربائي σ يناسب طردياً مع $(T^{-\frac{1}{2}})$ فوق مدى واسع من درجات الحرارة. ولقد وجد أنه عند تبرير النماذج على درجات حرارة واطئة أن معامل التوصيل الكهربائي يزداد بموجب الدالة $(e^{-\frac{E}{kT}})$ قبل الوصول إلى مستوى مستقر Plateau وكما هو مبين في الشكل (8.4). وبهذا تفشل نظرية درود في تفسير النتائج عند درجات الحرارة الواطئة وذلك لأن الالكترونات التوصيل لا تنتصر تماماً كجزيئات الغاز المثالي وأن الالكترونات لا ترتد عن اصطدامها بقنبل الأيونات الموجة.



الشكل (8.4) اعتماد معامل التوصيل الكهربائي σ والتوصيل الحراري للغاز الالكتروني به K على درجة الحرارة

حيث ان الجسيمات عند درجة $0^{\circ}k$ تشغل اوطاً مستويات الطاقة المتوفرة ثم تكبر حتى نصل الى الطاقة E ولذلك تمثل الطاقة E مؤشرًا لاقصى طاقة للجسيمات في المنظومة ولذلك سميت بطاقة فيرمي.

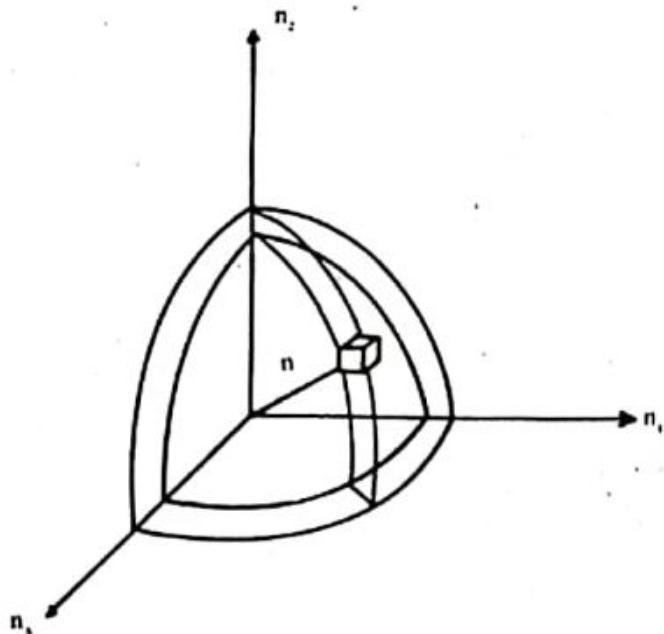
8.6.2 كثافة الحالات لغاز الكتروني حر في ثلاثة ابعاد

Density of state for free electrom gas in three dimensions.

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

يمكن استخدام الشكل (8.7) لحساب عدد الحالات الواقعية بين العدد الكمي n والعدد الكمي $n+dn$. فإذا كان $\frac{1}{8}$ حجم الكرة التي نصف قطرها n يمثل عدد الحالات الواقعية بين العدد الكمي n و $n+dn$ ، فإن عدد الحالات dn و n تمثل في حجم القشرة التي نصف قطرها n وسماكتها dn حيث ان هذا الحجم هو

$$\frac{1}{8} (4\pi n^2 dn) \quad \dots(8.55)$$



الشكل (8.7) عدد الحالات الواقعية بين n و $n+dn$

ولما كانت العلاقة بين العدد الكمي n والطاقة E تكتب بالصيغة الرياضية التالية

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad \dots(8.56)$$

فعليه فإن عدد الحالات بين n و $n+dn$ يمكن أن تكتب بدالة E و dE حيث أن :

$$n^2 = \frac{8mL^2}{h^2} E$$

$$2ndn = \frac{8mL^2}{h^2} dE$$

وهكذا فإن الحالات التي يمكن للألكترونات أن يشغلها بين E و $E+dE$ هي

$$D(E) dE = \frac{4\sqrt{2\pi m^{3/2} L^3}}{h^3} \sqrt{E} dE \quad \dots(8.57)$$

ولما كانت كل حالة تسع للألكترونين $\left(\pm \frac{1}{2}\right)$ فإن عدد المراتب $D(E)$ المتوفرة عند الطاقة E وضمن الماء لكل وحدة حجم من النازل هي

$$D(E) = \frac{8\sqrt{2\pi m^{3/2}}}{h^2} \sqrt{\dots} \quad \dots(8.58)$$

فيهذا فإن $D(E)$ يتغير مع الطاقة (E) وفق الشكل (8.8)

اسئلة الفصل الثامن

8.1 برهن على ان كثافة الحالات لالكترون فردي يمكن كتابتها بالصيغة الآتية = $D(E) = \frac{3N}{2E}$

8.2 اذا كانت احتمالية إشغال الالكترون لمرتبة في مستوى 5 الالكترون فولت عند درجة حرارة $k = 300\text{K}$ هو 50%. فما هي احتمالية اشغال الالكترون لمرتبة مستوى 5.1 و 4.9 الالكترون فولت؟ ماذا تصبح الاحتمالية عند درجة حرارة $k = 500\text{K}$.

8.3 لم تفلح نظرية الغاز الالكتروني الحرفي تفسير اعتقاد التوصيل الكهربائي على درجات الحرارة. ووضح ذلك.

8.4 إن كثافة البوتاسيوم هي $860 \text{ كغم}/\text{م}^3$ وزنه الذري هو 39.

a - جد طاقة فيرمي عند الصفر المطلق

b - جد الحالات لحجم 1 سم^3 عند طاقة فيرمي.

8.5 اذا علمت ان طاقة فيرمي عند درجة الصفر المطلق تساوي 7eV . جد معدل طاقة الكترونات التوصيل ومربع معدل السرعة لهذه الالكترونات.

8.6 برهن على انه يمكن التعبير عن الحرارة النوعية الالكترونية بدالة كثافة الحالات $D(E_F)$ بالصيغة الآتية :

$$c_{\text{av}} = \left(\frac{\pi^2}{3} \right) k_B^2 \cdot T \cdot D(E_F)$$