الفصل 9

نظرية الحزم في المواد الصلبة

Band Theory in Solid

9.1 المقدمة Introduction

لم تستطيع أي من النظرية الكلاسيكية أو النظرية الكمية للغاز الالكتروني تفسير تلك الفوارق الكبيرة في التوصيل الكهربائي للمواد المختلفة من عازلة الى شبه موصلة الى موصلة ، وذلك بسبب إهمال التفاعل بين الكترونات التوصيل والطبيعة الدورية للشبيكة البلورية . وكذلك عدم الاخذ بنظر الاعتبار بأن المادة الصلبة تمتلك حزمة Band متكونة من عدد كبير من مستويات الطاقة Energy levels قريبة بعضها من البعض . إن عدد هذه المستويات يساوي عدد الذرات في البلورة وعليه فأن حزمة الطاقة Energy band تظهر وكأنها مستمرة . إن حزم الطاقة يمكن أن تكون مفصولة بعضها عن بعض بمناطق محظورة Forbidden تمنع إلكترونات التوصيل من احتلالها أو الوجود فيها وتسمى هذه المناطق بفجوة الطاقة Energy gap .

إن التوصيل الكهربائي في المادة الصلبة يتم عن طريق انتقال الالكترونات ضمن المادة ، ولما كان لابد للالكترون أن يحتل مستوي من الطاقة ، فأن انتقال الالكترون يجب أن يتم عن طريق انتقاله من مستوي الى آخر. لهذا فأن التوصيل الكهربائي يتطلب وجود الكترونات ومستويات شاغرة من الالكترونات في الحزمة .

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

إن التوصيل الكهربائي الجيد في الفلزات يعود الى كون الحزمة العليا والذي يطلق عليها بحزمة التوصيل Conduction band مليئة جزئياً بالالكترونات وهذا يكون ناشئاً عن أحد أمرين فأما أن يكون المستوي الاصلي في ذرة الفلز ملىء جزئياً وبهذا فأنه ينشطر الى حزمة تبق الحزمة مليئة جزئياً أو أن تكون ناشئة عن حزمتين متداخلتين أحدهما مليئة وتعود الى مستوي ملىء في الاصل واخرى فارغة ناشئة عن مستوي أعلى وبهذا ينجم عن هذا التداخل حزمة مليئة جزئياً وكما هو مبين في الشكل (9.1a).

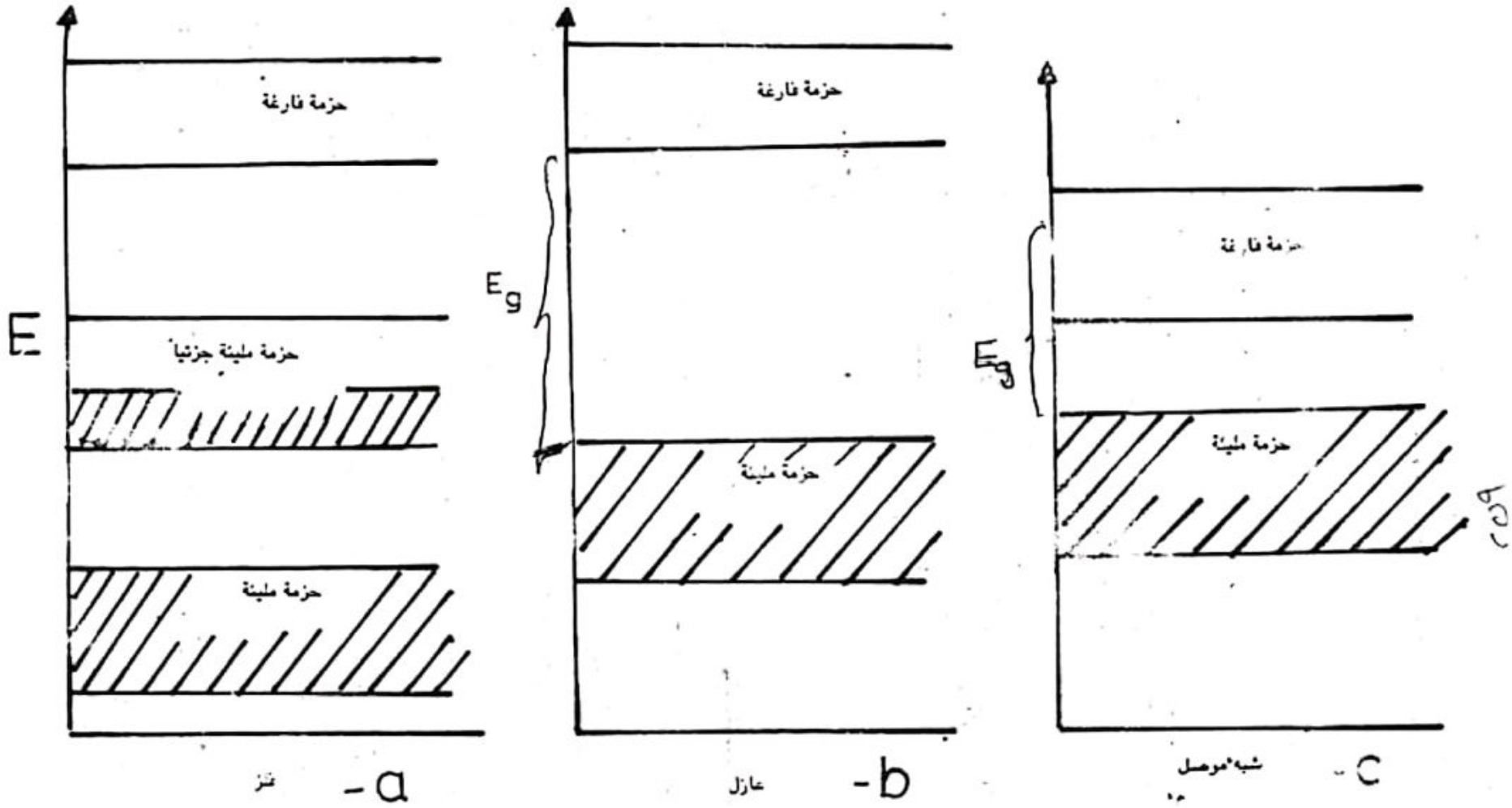
أما في المواد العازلة فتكون حزمة التكافؤ Valance band مليئة بالالكترونات وعلى العكس من ذلك تكون حزمة التوصيل Conduction band فارغة من الالكترونات. وأما بالنسبة الى الفجوة المحظورة بين الحزمتين فتكون كبيرة جداً بالمقارنة مع الفجوة المحظورة في الفلزات أو اشباه الموصلات. وكما هو مبين في الشكل (9.1b). إن التوصيل الكهربائي يتطلب انتقال الالكترون من حزمة التكافؤ المملوءة بالالكترونات الى حزمة التوصيل الفارغة من الالكترونات عبر الفجوة المحظورة بينهما ، أي أنه يجب على الالكترون أن يكتسب طاقة لكي يتمكن من الانتقال ومن حزمة الى حزمة ويطلق على هذه الطاقة (E_g) بفجوة الطاقة.

أما بالنسبة الى المواد شبه الموصلة. فأن الفرق الاساس بينها وبين المواد العازلة يكمن في قيمة فجوة الطاقة التي تكون أقل بكثير من قيمة فجوة الطاقة في المواد العازلة وكما هو موضح في الشكل (9.1c)

إن التوصيل الكهربائي في المواد العازلة قليل جداً وذلك لكون فجوة الطاقة كبيرة مما تجعل عدد الالكترونات المنقولة الى حزمة التوصيل قليلة في درجات الحرارة الاعتيادية أو حتى في درجات الحرارة العالية.

إن قيمة فجوة الطاقة في الكثير من المواد العازلة تتراوح بين 3 الى 10 الكترون فولت. أما التوصيل الكهربائي في المواد شبه الموصلة فتكون معتدلة نوعاً ما عند درجات الحرارة العالية. أما عند درجات الحرارة الواطئة فيكون التوصيل الكهربائي قليل جداً. وذلك لأن حزمة التوصيل تكون فارغة عند درجة حرارة الصفر المطلق. وكلما إرتفعت درجات الحرارة ينتقل عدد كبير من الالكترونات الى حزمة التوصيل وترفع قيمة التوصيل الكهربائي الى حد كبير.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

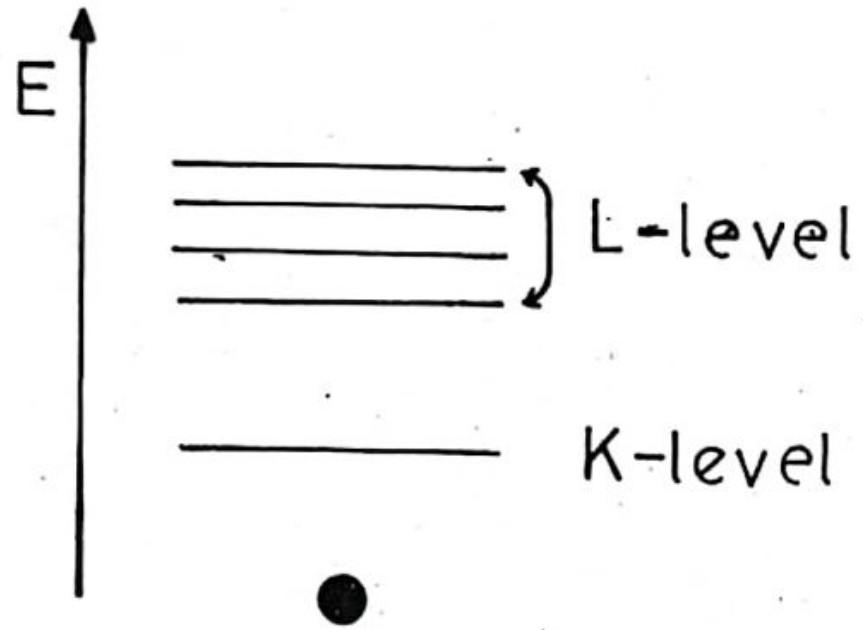


الشكل (9.1) حزم الطاقة
a- في الفلز
b- في العازل
c- في شبه الموصل

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner
CamScanner

9.2 مستويات الطاقة وحزم الطاقة Energy Levels and Energy Bands

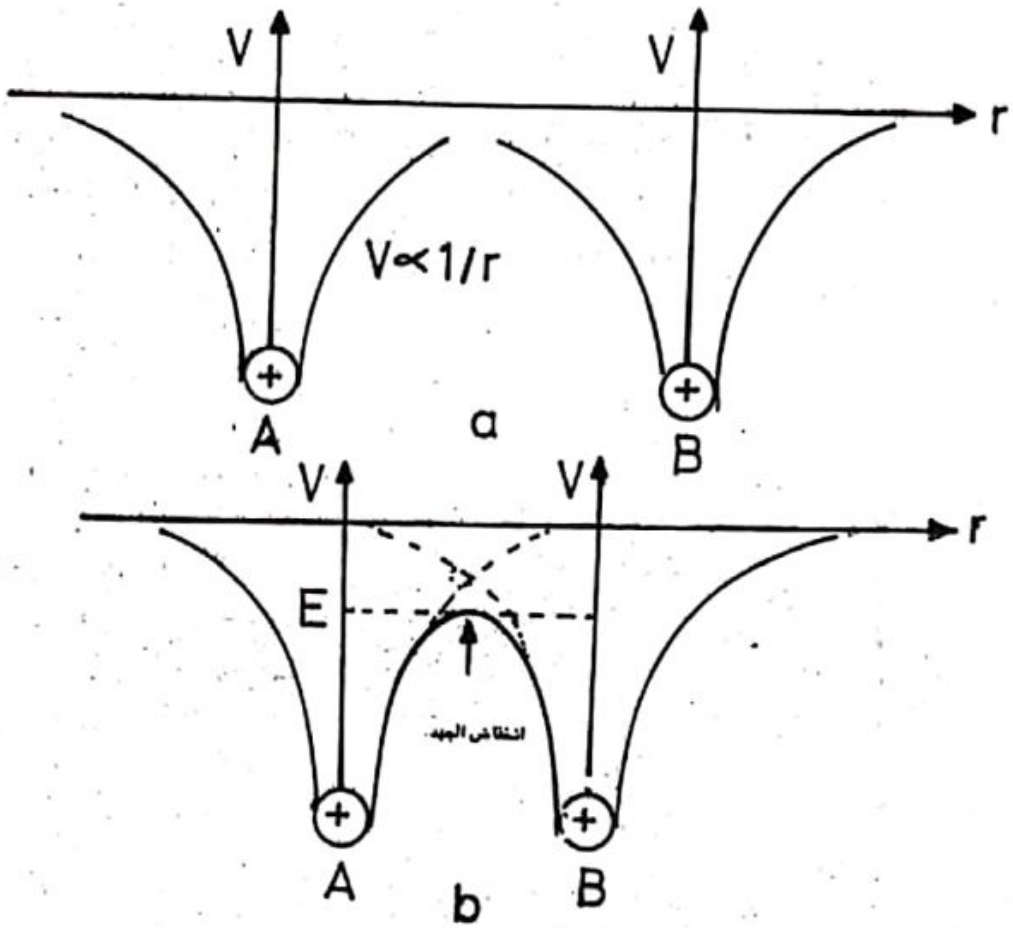
من المعروف أن الالكترونات في حركتها في الذرة تستقر في أغلفة حول النواة وفي مجموعات أو مستويات ذات طاقة محددة. تقل طاقة ارتباطها بالنواة كلما بعدت مستويات وجودها عن مركز النواة وبذلك يسهل انطلاقها بحرية في مجال نفوذها. ولا تتساوى طاقات الالكترونات الموجودة في غلاف واحد (عدا غلاف K) بل تتفاوت (زوجياً) بقدر قربها أو بعدها عن النواة. يبين الشكل (9.2) رسماً توضيحياً لذرة منفردة (معزولة) عن باقي الذرات (أي بأهمال أثر الذرات الاخرى عليها) وفيه توضح المستويات التي يمكن أن تحتلها الالكترونات ويلاحظ أن الالكترونات تبدأ أولاً في شغل المستويات القريبة من النواة (ذات الطاقة الاقل) وبحيث كل مستوي لا يمكن أن يحوي أكثر من الكترونين فقط لهما دوران برمي يتعاكس في الاتجاه وذلك حسب قاعدة باولي للاستبعاد. إن السؤال الذي يطرح نفسه الآن هو ماذا يحدث لهذه المستويات عند تجميع الذرات لتكوين المادة الصلبة؟. دعنا نأخذ ذرة منفردة، فأن الالكترون يتحرك حول النواة ويكون تحت تأثير جاذبية النواة فاذا كان لهذا الالكترون أن يتحرر من جذب النواة فعليه



الشكل (9.2) مستويات الطاقة في ذرة معزولة

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

أن يعبر حاجز الجهد وهذا الجهد يتناسب عكسياً مع المسافة من النواة أي أن $\left(V \propto \frac{1}{r}\right)$ وهكذا يبدو منحني الجهد وكما هو موضح في الشكل (9.3 a).



الشكل (9.3)

(a) حاجز الجهد للذرتين متباعدتين

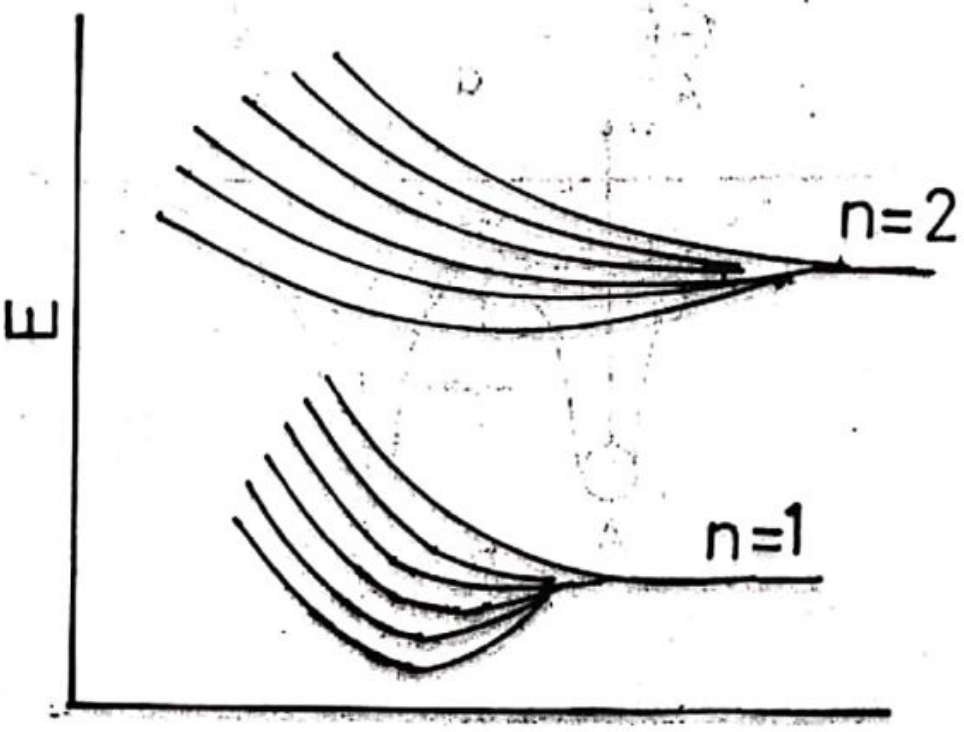
(b) انخفاض حاجز الجهد عند تقارب الذرتين

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

والآن اذا اخذنا الذرتين A و B وجعلناهما تقتربان الواحدة من الأخرى فأنه كلما ازداد التقارب بينهما أصبحت قوة التجاذب بين النواة الواحدة والالكترونات الأخرى أشد وينجم عن ذلك أنه ينخفض حاجز الجهد في المجال ما بين الذرتين وكما يبدو ذلك في الشكل (9.3b) على حين يبقى حاجز الجهد عالياً في الطرف الآخر للذرتين.

ان زيادة التقارب بين الذرتين يؤدي الى تداخل أغلفتها ، وبهذا ينخفض حاجز الجهد بينهما الى الحد الذي يصبح فيه مستوي الطاقة E المبين في الشكل (9.3) وحداً لكل من الذرتين. فاذا كان لكل مستوي الكترون واحد فأن تداخل المستويين يعني أن المستوي الموحد للذرتين سيضم الكترونين وعندئذٍ يتعذر التميز بين الكترون الذرة A والذرة B . إن احتواء المستوي لالكترون لا يتعارض مع قاعدة باولي للاستبعاد شرط أن يكون للالكترونين دوران برمي متعاكس $\left(S = \pm \frac{1}{2} \right)$. ففي كل الاحوال يسع كل مستوي



الشكل (9.4) انشطار المستويات عند تقارب الذرات

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الكترونان يختلفان في الطاقة قليلاً حيث لكل إتجاه دوراني طاقة. ولكن الصورة تختلف إذا كان المستوي في الذرة المنفردة في الاصل يحتوي على الكترونين فمثلاً عند إلتقاء أربعة ذرات من المادة فأن المستوي $n = 1$ في كل ذرة ويكون له الكترونان فعند تداخل الاغلفة للذرات الاربعة يصبح لدينا ثمانية الكترونات بالمستوي نفسه وهذا يتناقص مع قاعدة باولي للاستبعاد ولهذا يتحتم عندئذٍ انشطار المستوي $n = 1$ الى أربعة مستويات متقاربة بالطاقة وكل مستوي فيه الكترونان. ونستطيع أن نعمم هذا المبدأ بقولنا إنه اذا التقى N من الذرات في مادة فأن كل مستوي يجب أن ينشطر الى N من المستويات ولكل مستوي الكترونان. إن المستوي الواحد يتحول الى حزمة من المستويات level band ولها طاقة حزمة Energy Band تساوي بضع الكترون– فولت وكما هو مبين في الشكل (9.4).

فمن أجل توضيح ذلك دعنا نأخذ فلز الليثيوم Li^3 مثالاً على ان ذرة الليثيوم تحتوي على ثلاثة الكترونات موزعة على الأغلفة الثانوية $1s^2 2s^1$ وعند حل معادلة شرودينكر نحصل على مستويات طاقة منفصلة لذرة الليثيوم ويرمز لها 1s, 2s, 2p وكما هو مبين في الشكل (9.5a). والآن اذا اخذنا ذرتين من الليثيوم وجعلناهما يقتربان الواحدة من الاخرى لتكون جزيئة الليثيوم Li_2. فاذا كان لكل غلاف موحد للذرتين يضم الكترونين لهما دوران برمي متعاكس $\left(S = \pm \frac{1}{2}\right)$ ويملكان طاقة مختلفة قليلاً. وعليه ينشطر الغلاف الموحد الى مستويين فرعين للطاقة وكما هو مبين في الشكل (9.5 b)

–a– –b– –c–

الشكل (9.5) طيف طاقة الليثيوم

a– ذرة b– جزيئة c– صلب

يعتمد مقدار الانشطار في كل مستوي طاقة (غلاف موحد) اساساً على المسافة بين نواتي الذرتين المكونتين للجزيئة، وعلى الغلاف الذري. فمثلاً يكون الانشطار في الغلاف الثانوي 2p أعلى من ذلك الانشطار في الغلاف الثانوي 2s ويكون الانشطار في الغلاف

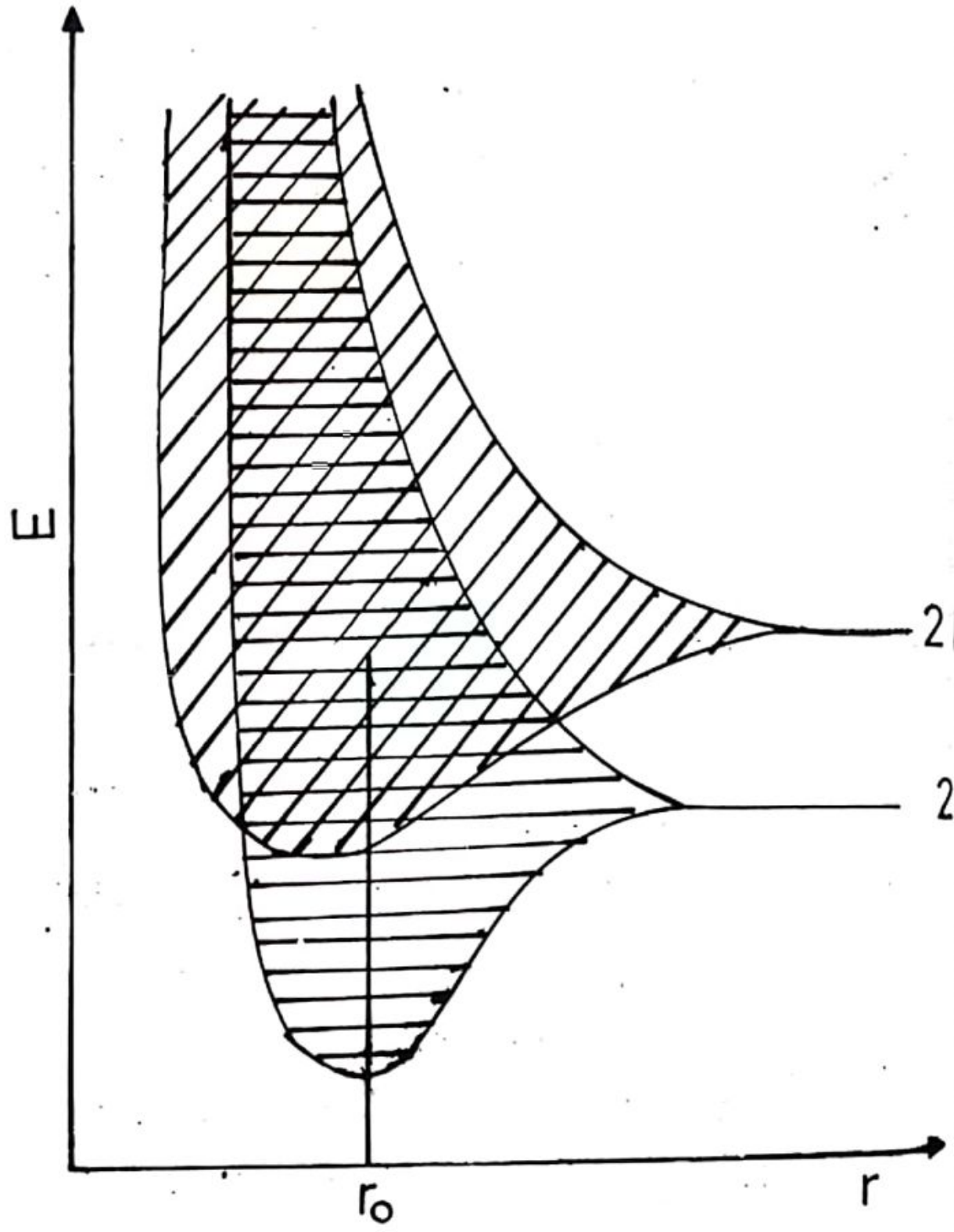
الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الثانوي 1s أوطأ من ذلك الانشطار للغلاف الثانوي 2s . إن تفسير ذلك أن نصف قطر الغلاف الثانوي 1s يكون صغيراً جداً ، أي يكون الالكترون في هذا الغلاف مقيداً بقوة الى نواة ذرته ولا يتأثر كثيراً بالمجال الناشيء عن اقتراب ذرة من ذرة أخرى . ومن جهة أخرى ، يكون العكس صحيحاً ، حيث يكون ارتباط الالكترونات الاغلفة الثانوية 2s و 2p مضطرباً مع نوى ذراتها وذلك لكون أنصاف اقطار 2s و 2p كبيرة .

يمكن تعميم الاعتبارات المذكورة اعلاه لجزيئة Li المتعددة الذرات . فلجزيئة الليثيوم ذات الذرات الثلاثة ينشطر كل غلاف الى ثلاثة مستويات بينما ينشطر كل غلاف في جزيئة ذات أربع ذرات الى مجموعة رباعية . وهكذا يمكن اعتبار الليثيوم الصلب حالة نهائية عندها يصبح عدد الذرات كبيراً جداً وينتج عنها بلورة صلبة . وبموجب ما تقدم تنشطر الاغلفة الموحدة الى N من المستويات الثانوية المتقاربة بعضها مع بعض حيث N تمثل عدد الذرات التي تضمها المادة الصلبة . ولما كان عدد الذرات N في المادة الصلبة كبيراً جداً (حوالي 10^{23} ذرة لكل مول) كانت المستويات الثانوية متقاربة جداً بعضها من بعض حيث يمكن لها أن تتداخل بعضها ببعض لتشكل ما يسمى بحزمة الطاقة Energy band . وعلى هذا الاساس تكون كل من الاغلفة الثانوية 1s و 2s و 2p .. الخ حزم طاقة 1s و 2s و 2p ... الخ على التعاقب وكما هو مبين في الشكل (9.5c) .

إن الفلزات في طبيعة بنيتها البلورية يُحتم تقارب ذراتها من بعضها البعض بحيث لايمكن اعتبار ذراتها معزولة عن بعضها لبعض بحيث أن كل ذرة تؤثر بمجالها على جارتها وهذا التأثير في الحقيقة متبادل بينها . فبدلاً من ان تحتل مستويات الطاقة المختلفة في الذرة حدوداً ضيقة في حالة الذرة المعزولة نجد ان هذه الحدود أو المستويات تتوسع في حدودها كلما اقتربت ذرتان من بعضهما البعض فتأخذ شكل حزم من مستويات عديدة الطاقة . وهذه الحزم تشتد في توسعها بصفة خاصة في مستويات الاغلفة الخارجية وكما هو مبين في الشكل (9.6) . ان هذا التوسع يتوقف على المسافة الذرية (r) . فاذا كانت هذه المسافات صغيرة إشتد التوسع في كل مستوى حتى تتداخل الحزم الناتجة لها . بينما لوكانت المسافات كبيرة بقي التوسع في حدود ضيقة فلا يحدث تداخل بل تبقى فجوات gaps بينها ، وحزم الطاقة الناتجة تحتوي في حد ذاتها على مستويات طاقة عديدة متباينة . وهذه المستويات يمكن ان يشغلها ويمر عبرها الكترونات . اذا اعطي للالكترونات طاقة كافية تسمح برفعها وتواجدها في هذهِ المستويات . أي أن هذهِ المستويات الجديدة في حزم

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

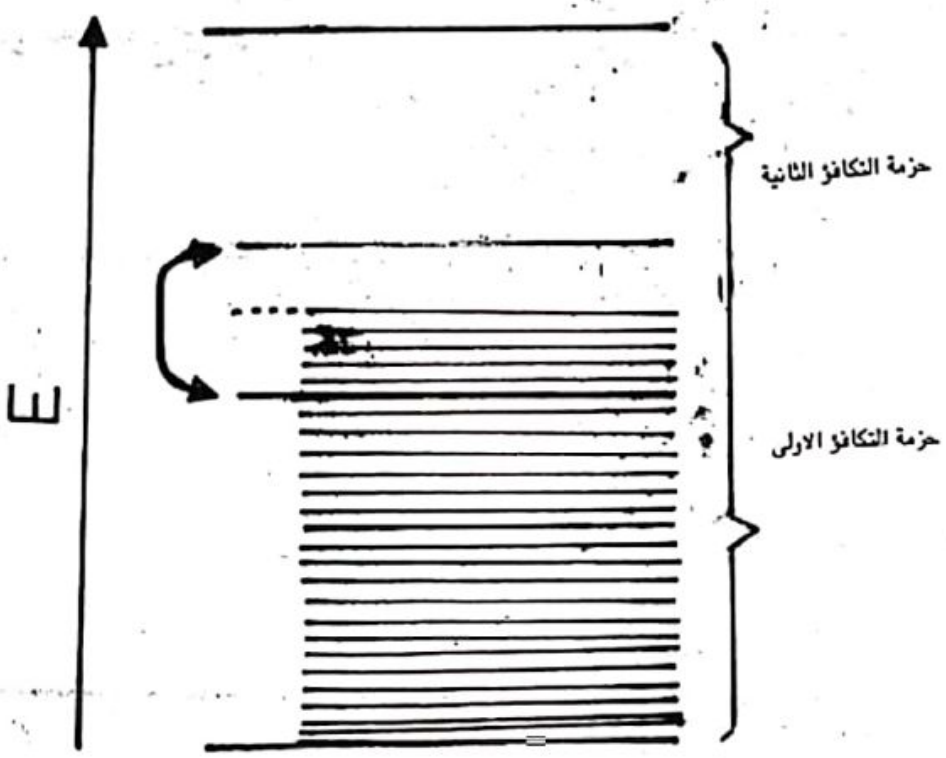


الشكل (9.6)اتساع المستويات 2S و 2P وتكوين حزمة طاقة في الفلزات.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الطاقة تعتبر ممرات لتلك الالكترونات التي يؤهلها مستوى طاقتها للارتفاع اليها. وتتواجد مستويات الطاقة المكونة للحزم باعداد ضخمة يمكنها أن تستوعب مرور كل الالكترونات (من الغاز الالكتروني) في كل ذرة والتي يساوي عددها عدد ذرات الفلز. ولكون هذهِ الالكترونات إما أن تكون احادية في الغلاف الواحد أو ثنائية. فاذا كانت ثنائية فيعني أن الفلز ثنائي التكافؤ. فهذا يعني أن الالكترونات تشغل حزمة بكاملها. أما اذا كان الفلز احادي التكافؤ فهذا يعني ان الالكترونات تشغل نصف الحزمة.

في بعض الفلزات يكون رص الذرات فيها بدرجة كبيرة تجعل من الحزم المتكونة تقترب من بعضها البعض فتتضاءل الفجوات وقد تتلاشى بل قد يحدث تداخل بين الحزم وكما هو مبين في الشكل (9.6) والشكل (9.7) وفي هذهِ الحالة لايبذل الغاز الالكتروني اي مجهود لايجاد مسارات له اذ ان الحزمة الثانية متصلة في تدرج مستويات طاقتها مع مستويات الحزمة الاولى وبالتالي يتصف الفلز بأنه جيد التوصيل للكهربائية.



الشكل (9.7) تداخل الحزم

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner