الفصل الثاني: مقدمة لنظرية الحالة الصلبة
Chapter two: Introduction to Theory of Solids

سلوك الالكترون في البلورة**Electron behavior in crystal**

لغرض فهم حزم الطاقة، يجب فهم سلوك الالكترون اولا. يوجد مثالين لسلوك الالكترون في الطبيعة؛ حيث يتصرف بشكل مختلف عندما يكون موجودا في الفراغ عنه عندما يتواجد داخل البلورة. يجب فهم حركية الإلكترون في بيئة بسيطة اولا لغرض فهم حركية الإلكترون في بلورة شبه موصلة.

الإلكترون الحر**Free electron**

يمكن تطبيق "نموذج الإلكترون الحر Free electron model" على الإلكترون الذي لا يتفاعل مع بيئته المحيطة، اي لا ينجذب لأي ذرة في البلورة، بل يتحرك في وسط طاقة الجهد potential energy ذا قيمة ثابتة. ، بالتالي يسمى مثل هذا الإلكترون بالكترون الحر. ففي البلورات الأحادية البعد، تعرف طاقة E وزخم الإلكترون k بالعلاقة التالية:

$$k^{-} = \frac{2me}{\hbar^2} \qquad (1)$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^{-2}}{2m} \qquad (2)$$

علما ان $\hbar = h/2\pi$، و $\hbar$ تمثل ثابت بلانك (Plank's constant$h$) مقسوم على 2π و الذي يساوي $h = 6.63 \times 10^{-34}\ J.s$. و m هي كتلة الإلكترون.

و يسمى k^{-} ايضا بالعدد الموجي Wave number. يرتبط العدد الموجي أو الزخم بالطول الموجي من خلال العلاقة التالية:

$$\lambda = \frac{2\pi}{|k|} \qquad (3)$$

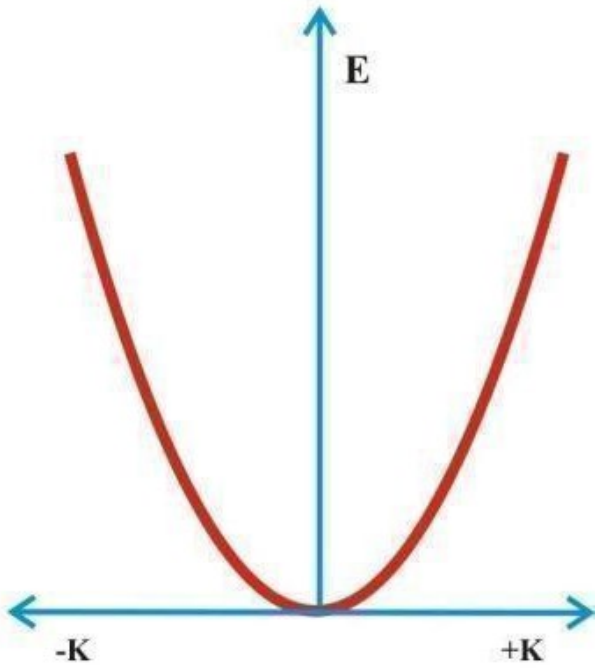
بينما يرتبط العدد الموجي أو الزخم بسرعة الإلكترون بالعلاقة الآتية:

$$v = \frac{\vec{p}}{m} = \frac{\hbar \vec{k}}{m} \qquad (4)$$

يمكننا ربط تعبير طاقة الإلكترون في المعادلة (2) مع الميكانيكا الكلاسيكية Classical Mechanic كالآتي:

$$\because v = \frac{\hbar \vec{k}}{m}, and\ E = ½\, mv^2, then\ E = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \qquad (5)$$

عند رسم العلاقة بين طاقة الإلكترون E وزخمه $\vec{k}$، تعطي دالة قطع ناقص Ellipse، كما في الشكل التالي و هذه العلاقة تبين ان الالكترون له طاقة مستمرة يمكن أن يتحرك باتجاهات متعاكسة أي ذات زخم $\vec{k}$ او $-\vec{k}$.



العلاقة بين طاقة الالكترون و الزخم

حزم الطاقة**Energy bands**

في الذرات المنفردة، تشغل الالكترونات مستويات طاقة محددة و منفصلة. ففي ذرة الهيدروجين، يمكن وصف مستويات الطاقة بناءا على نموذج بور Bohr model بالعلاقة الاتية:

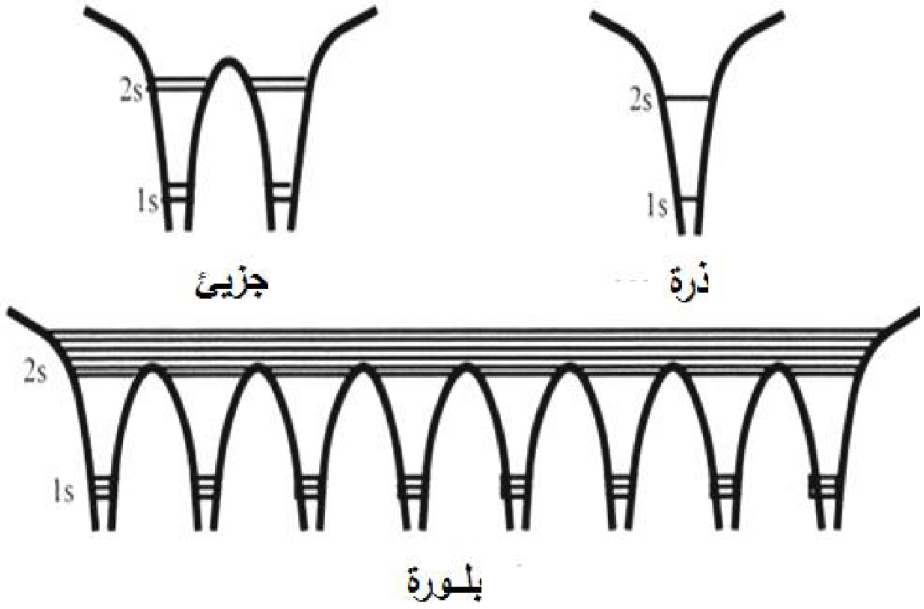
$$E_n = \frac{m_e e^4}{8\,\varepsilon_0{}^2 h^2 n^2} = \frac{-13.6}{n^2}\ eV \qquad (6)$$

علما أن E_n تساوي طاقة إلكترون في المستوى الطاقي n و التي تمثل العدد الكمي الرئيسي، و أن m_e هي كتلة الالكترون و التي تساوي $9.11 \times 10^{-31}\ kg$، و e هي شحنة الإلكترون و التي تساوي $1.6 \times 10^{-19}\ c$ ، وh هو ثابت بلانك و الذي يساوي $6.63 \times 10^{-34}\ m^2 kg/s$ ، و ان ε_0 هي السماحية الكهربائية للفراغ و التي تساوي $8.85 \times 10^{-12}\ F/m$.

ففي الذرة المنفردة، ذو عدد ذري صغير مثل ذرة الليثيوم Li، و التي عددها الذري $Z = 3$، هنالك الكترونين لهما زخم برمي متعاكس يحتلان أدنى مستوى طاقي و هو $1S$، بينما يختل الإلكترون الثالث المستوى $2S$، و بالتالي فان الترتيب الالكتروني يكون $1S^2\ 2S^1$. لذا فإن جميع جميع ذرات الليثيوم المنفصلة تمتلك نفس الترتيب الالكتروني و نفس مستويات الطاقة.

اذا افترضنا ان منظومة مكونة من الكترونين فقط، فيسحتل هذان الالكترونان المستوى S1. لكل سيدور الالكترونان باتجاهين متعاكسين وذلك خضوعا لقانون الاستبعاد لباولي Pauli exclusive principle والذي ينص على أنه "لا يمكن لإلكترونين في ذرة واحدة أن يكون لهم نفس الأعداد الكم الأربعة؛ فإذا كان n، وℓ، وm_ℓ متشابهين بين إلكترونين أو أكثر، فإن m_s يجب أن يكون مختلفاً بمعنى أن كل واحد منهم يدور باتجاه معاكس للآخر، وهكذا."

لذا فإن أثنين فقط من إلكترونات يمكن ان تشغل المستوى $1S$، لكن هذا يشكل مشكلة في الجزيئات، لان لها اكثر من ذرة وكل ذرة لها عدة الكترونات، لكن كل ذرة تملك مستويات طاقة مشابه لباقي الذرات. حل هذه المشكلة يكون عن طريق تجزئة أو انشطار مستويات الطاقة Energy level splitting. ففي مثال ذرة الليثيوم، المستوى $1S$ سينشطر إلى مستويين متقاربين جدا، و بطاقات مختلفة متقاربة.

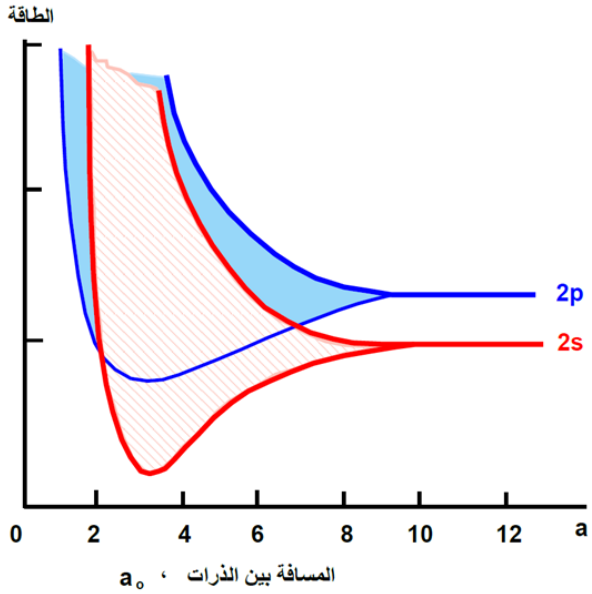


مستويات الطاقة المسموحة في ذرة الليثيوم، و جزيء ليثيوم افتراضي، و بلورة ليثيوم.

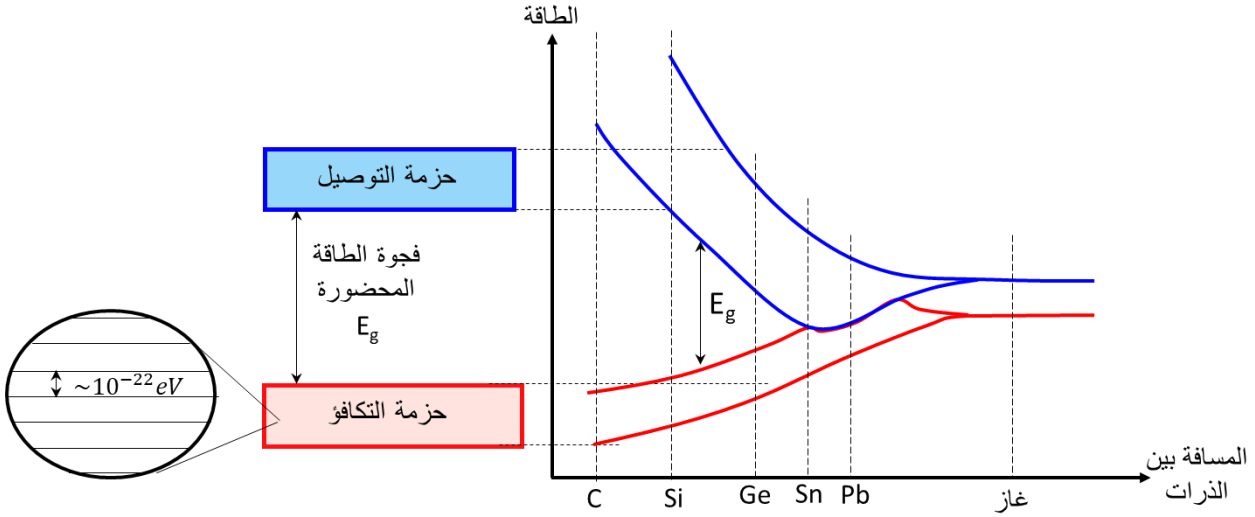
ففي حالة كون بلورة الليثيوم تحتوي على N من الذرات، فإن البلوة لها N من مستويات الطاقة $1S$، و N من مستويات الطاقة $2S$. فمثلا اذا كان عدد الذرات في السنتيمتر المكعب الواحد يساوي $5 \times 10^{22}\ atom/cm^3$ فان هناك 5×10^{22} من مستويات الطاقة المميزة و التي تمتد في جميع أنحاء البلورة. و حسب مبدأ الاستبعاد لباولي كل مستوى طاقي يمكن أن ينشغل بالكترونين فقط. فرق الطاقة بين هذين المستويين صغير جدا (حوالي $10^{-22}eV$) و هذه القمية صغيرة جدا لذا لن نجد مستويات طاقة منفصلة Separate energy level بشكل واضح لذا سوف تشكل سلسلة من الطاقات المسموحة للإلكترون، ومن هنا جاء مفهوم حزم الطاقة في البلورة. أما في مواد مثل أشباه الموصلات هنالك قيم من المستويات الغير مسموحة، مثلا، في الشكل السابق هنالك مستويات طاقة غير مسموحة بين النطاقين 1S و 2S، و هذا النطاق الغير مسموح يسمى بفجوة الطاقة الممنوعة Forbidden energy gap، حيث لا توجد مستويات طاقة يمكن إشغالها بالإلكترونات. تسمى الحزمة اعلى فجوة الطاقة المحظورة بحزمة التوصيل Conduction band، بينما تسمى الحزمة اسفل فجوة الطاقة المحظورة بحزمة التكافؤ Valence band.

يمكن أن تتسع حزم الطاقة تبعا للانشطار في المستويات الطاقية، كما مبين في الشكلين القادمين. اتساع حزم الطاقة يمكن أن يتغير، مؤثرا على خواص المادة الصلبة. يزداد اتساع حزمة الطاقة مع تناقص المسافات بين

الذرات a. لاحظ أنه إذا كانت المسافة بين الذرات $a < 6a_0$، حيث ان a_0 هوة نصف قطر ذرة بور، أن الحزم $2S$ و $2P$ تتسع لدرجة التداخل و بالتالي تتلاشى فجوة الطاقة بينهما. كما في الشكل أدناه.



مخطط يبين تكوين حزم الطاقة لبلورة



مخطط يبين تكوين حزم الطاقة لمواد مختلفة

حزم التكافؤ والتوصيل**Valance and condition bands**

تنشأ التفاعلات الكيميائية بين الذرات من تبادل الالكترونات من الأغلفة الخارجية. لا تشارك الالكترونات الموجودة في الاغلفة الداخلية في التفاعلات الكيميائية بسبب الجذب الكهروستاتيكي العالي للنواة. و بالمثل فإن الروابط بين الذرات في البلورة تكون ناتجة عن الالكترونات الأبعد او الخارجي. ان الالكترونات المسؤولة عن تشكيل الروابط بين الذرات موجودة في اخر حزمة مشغولة، حيث يكون للالكترونات أعلى مستويات الطاقة للذرات في الحالة الأرضية.

هنالك عدد لا حصر له من حزم الطاقة. تحتوي الحزم الدنيا على إلكترونات القلب، مثل الكترونات المستوى $1S$ ، والتي تكون مرتبطة بإحكام مع الذرة. لا تحتوي الحزم الخارجية على الالكترونات، و تسمى اخر حزمة في الحالة الأرضية و التي تكون مستوياتها مشغولة بالالكترونات بحزمة التكافؤ، و تسمى الحزمة أعلى حزمة التكافؤ بحزمة التوصيل.

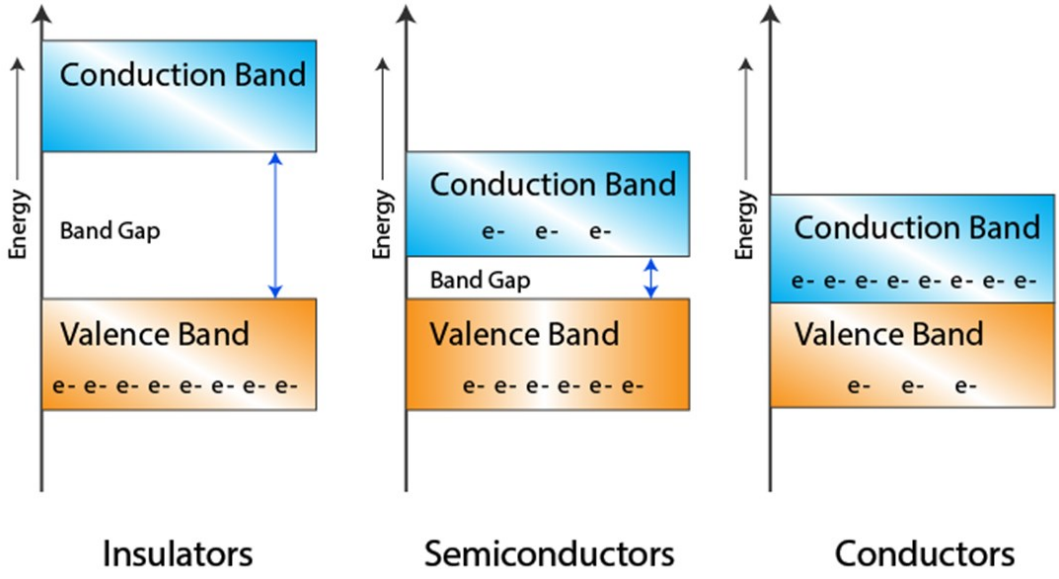
في أشباه الموصلات، تكون حزمة التوصيل خالية من الإلكترونات عند درجات الحرارة المنخفضة. لكن عند درجات الحرارة العالية، ستمتلك بعض الإلكترونات طاقة كافية لتترك ارتباطها في الذرة و ذلك بقفزها من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل لتتحرك بحرية في كافة أنحاء البلورة. و كما ذكرنا في الفقرة السابقة، ان المسافة الطاقية بين الحزمتين تسمى بالفجوة المحظورة و يرمز لها بالرمز E_g .

اعتمادا على موقع الذرة في الجدول الدوري، يمكن حدوث الحالات التالية:

1. يمكن أشغال حزمة التكافؤ بالالكترونات بشكل جزئي عند الصفر المطلق، T=0k
2. يمكن أشغال حزمة التكافؤ بالالكترونات بشكل كامل عند الصفر المطلق، T=0k، لكن مع تراكب حزمة الطاقة الفارغة و التالية معها، أي، عندما تتشارك مع حزمة طاقة فارغة و تكون $E_g < 0$
3. يمكن أشغال حزمة التكافؤ بالالكترونات بشكل كامل بدون التداخل مع حزم طاقة فارغة و تكون $E_g > 0$.

في الحالتين 1 و 2 ، يمكن للالكترونات التي لها أعلى الطاقات ان تحصل بسهولة على كمية متناهية الصغر من الطاقة و الانتقال بمستوي مسموح اعلى بقليل، أي يمكن للإلكترونات ان تترك الذرة بدون تلقي أي طاقة.

تحدث الحالة 1 في المعادن. بينما تحدث الحالة 3 في المواد العازلة أو شبه الموصلة، حيث لابد من نقل كمية كبيرة من الطاقة اكبر او تساوي E_g الى الالكترون لكي ينتقل من مستوى مسموح في حزمة التكافؤ إلى مستوى مسموح في حزمة التوصيل. وكما موضح في الشكل ادناه.



مخطط يبين حزم الطاقة في المواد الموصلة و شبه الموصلة والعازلة في درجة حرارة الغرفة

تكون فجوة الطاقة في أشباه الموصلات عادتا $E_g < 2eV$، و يمكن إثارة الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل بطاقة حرارية قليلة (مثل درجة حرارة الغرفة) او بطاقة ضوئية بطول موجي محدد اعتمادا على فجوة الطاقة. أدناه فجوات الطاقة لبعض المواد شبه الموصلة.

Si 1.12 eV

Ge 0.67 eV

GaAs 1.42 eV

أما المواد العازلة، فلها فجوات طاقة كبيرة. درجة حرارة الغرفة غير كافية لاثارة الالكترونات و نقلها من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل. أدناه فجوات الطاقة لبعض المواد العازلة.

SiO_2 9.0 eV

Dimond 5.47 eV

Si_3N_4 5.0 eV

من الجدير بالذكر أن مستوى فيرمي Fermi level يمثل أقصى طاقة الإلكترون في المادة عند الصفر المطلق، حيث تكون جميع مستويات الطاقة اسفل مستوى فيرمي مشغولة و جميع المستويات الأعلى فارغة. و بمعنى آخر يمثل مستوى فيرمي المستوى الطاقي الذي له احتمالية أن يكون 50% مشغول بالإلكترونات. و من المعلوم في المواد العازلة و الشبه موصلة، تكون حزمة التكافؤ مملوئة بالالكترونات بالكامل عند الصفر المطلق