

كلية العلوم

القسم : الفيزياء

السنة : الرابعة



٩



المادة : حالة صلبة ٢

المحاضرة : الخامسة/نظري /

{{{ A to Z مكتبة }}}
مكتبة A to Z

2025 2024

Facebook Group : A to Z مكتبة

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960



6- العصابات الطافية في الأجسام الصلبة الحقيقة Energy Bands in Real solids

أصبح بمقدورنا الآن فهم بنية العصابات الطافية الإلكترونية في المواد الصلبة الحقيقة وبالأبعاد الثلاثة، وصفياً على الأقل. لقد عرضنا في نماذج البعد - الواحد التي قمنا بدراستها طريقتين مختلفتين لإدخال الكمون الدوري بدورية الشبكة البلورية. في البداية، انطلقنا من الإلكترونات الحرة وأدخلنا الكمون كاضطرابٍ ضعيفٍ، مؤكدين أن وجهة النظر هذه مناسبة، على وجه الخصوص، من أجل الإلكترونات شبه - الحرة في الفلزات. ثم حصلنا على بنية عصابة طاقة مشابهة جداً من خلال بناء توابع بلوخ الموجية من مدارات ذرية متوضعة (نموذج الربط المحكم)، وهي طريقة تبين أنها أكثر من طبيعية من أجل الأجسام الصلبة المترابطة تساهلياً والتي تكون فيها الحالات الطافية أكثر توضعاً؛ ولكن يجب أن نذكر دوماً أن كلتا الطريقتين مجرد نموذجين مبسطين جداً يسمحان لنا بفهم أصل بنية عصابات الطاقة *Band Structure*، وبشكلهما المحسن والدقيق، يجب أن يوافقان في نهاية المطاف، التوقعات ذاتها بالنسبة لبنية عصابات الطاقة.

لقد رأينا في كلا الوصفين أن للكمون الدوري بدورية الشبكة البلورية **تأثيران رئيسان**؛

يكون التأثير الأول في التناظر الحاصل في عصابات الطاقة (6-41)، الذي يسمح بجعل دراستنا **للتبعد** تقتصر على منطقة بريلوان الأولى **فقط** بفضل **تطابقه** حول النقاط الأخرى في الشبكة المقلوبة. كما أن هذا التناظر **يسبب انعكاساً** لعصابات الطاقة عند حدود منطقة بريلوان.

والتأثير الثاني يكمن في **اتساعات الفجوات** الطافية بين العصابات المنطبقة في نموذج الإلكترون الحر. يوضح الشكل (6-12) عصابات الطاقة للألمينيوم الذي يُعد فلزاً بسيطاً بإلكترونات **s** وإلكترونات **p** فقط. إذ تبقى الحالة هنا مشابهة جداً لحالة الإلكترون الحر:

لدرس في البداية التبعد **في اتجاه واحد فقط**، كما في الشكل (6-12a)، حيث يظهر التبعد من النقطة **Γ** (مركز منطقة بريلوان الأولى) **إلى النقطة X** عند حد منطقة بريلوان ويدخل إلى المنطقة اللاحقة (الثانية)، بالغاً النقطة **Γ** مرة أخرى، وهكذا دواليك.

✓ هناك فجوة طاقة تفتح عند النقطة **X**

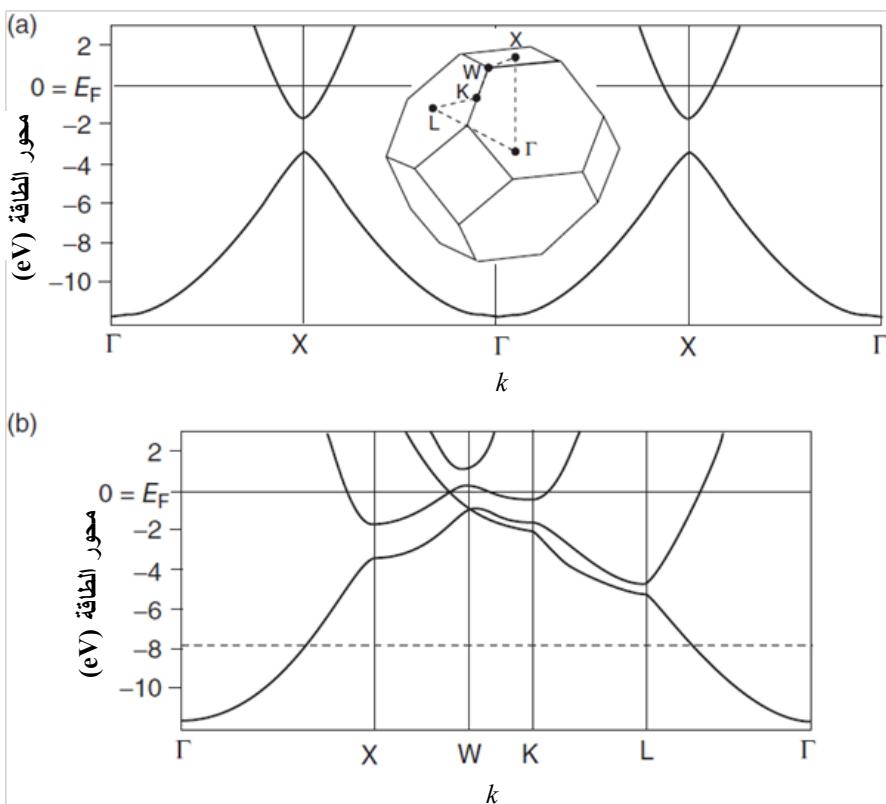
✓ فوق الفجوة ثمة **عصابة** طاقة أخرى **تبعد - عكسياً** في اتجاه النقطة **Γ**.

✓ يمكن بسهولة الإقرار بأن هذه **العصابة** هي بمثابة عصابة نشأت من مركز منطقة بريلوان **التالية**، كما في النموذج أحادي- البعد، في الشكل (6-9).

✓ يمكن الفارق بين الشكلين بالتدرج الطافي فقط؛ فقد اختربنا الطاقة الصفرية في النموذج أحادي- البعد لتكون قاعاً للعصابة الطافية. وبينما أن هذا الاختيار يُعد طبيعياً، لأنها يوافق الطاقة الحركية الصفرية للإلكترونات. ولكن لنا كامل الحرية في اختيار مبدأ تدرج الطاقة: في الفلزات، وفي معظم الأحيان يجري اختيار طاقة فيرمي؛ كمبدأ لحساب الطاقة، $E = 0$ ، وهذا الخيار تم اعتماده في الشكل (6-12).

يمكن تعريف بنية عصابات الطاقة للأجسام الصلبة تجريبياً باستخدام **مطيافية الإصدار - الفوتوني** بمقدمة

فاصلة زاوية **Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy (ARPS)**



الشكل (12-12): (a) عصابات الطاقة الإلكترونية في الألミニوم على طول الاتجاه Γ -X. يُظهر الشكل المدرج في الرسم منطقة بريلوان الأولى؛ $Al: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. (b) عصابات الطاقة في الاتجاهات المختلفة **وتقع المسار المتقطع** بين النقاط العالية التناظر لمنطقة بريلوان.

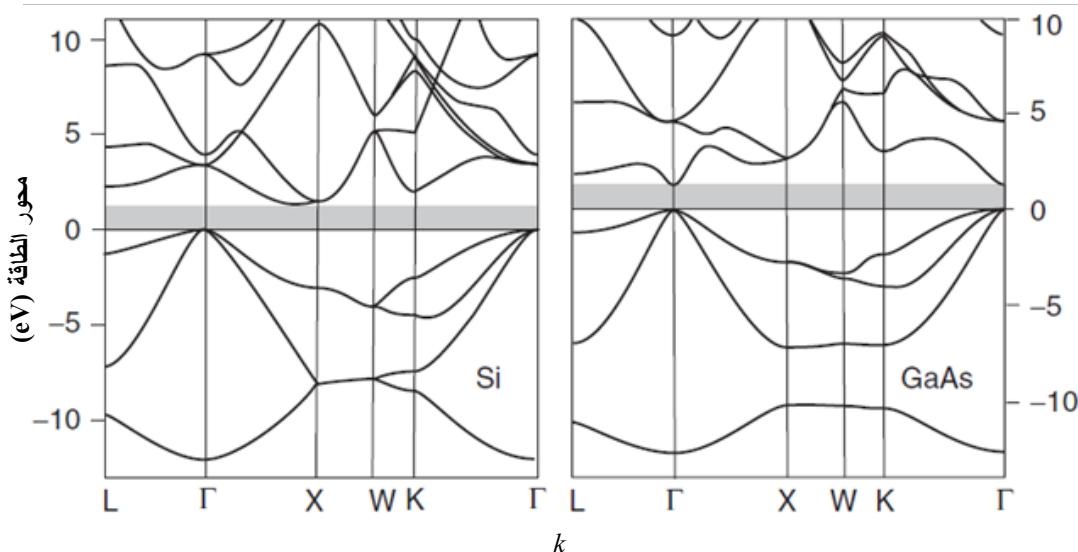
يمثل المستقيم الأفقي المتقطع طاقة فيرمي الصورية من أجل الألミニوم بذات البنية **ولكن بالكترون واحد فقط** وليس ثلاثة.

تعرض العينة في هذه التجربة لفوتوتونات **أحادية اللون - فوق بنفسجية**، فتصدر إلكترونات وفقاً للمفعول **الكهربائي Photoelectric Effect**. **تصنف إلكترونات الصادرة** تبعاً لمتجهاتها الموجية- \vec{k} وطاقتها، ومن هنا، يمكن العودة للتعامل مع \vec{k} والطاقة داخل العينة، أي العودة إلى بنية عصابات الطاقة.

يُظهر الشكل (12b-6) العصابات الطاقية للألミニوم Al في **اتجاهات تناظر - عالية** مختلفة في منطقة بريلوان الأولى؛ لا تُعرض عادةً الاستمرارية في مناطق بريلوان اللاحقة، كما في (12a-6)، تقديراً للخشوع. **يمكنا إدراك الانحصار العكسي** لعصابات الطاقة من المناطق المجاورة واتساع الفجوات الطاقية عند حدود مناطق بريلوان. في الواقع، يمكن وصف بنية عصابات الطاقة للألミニوم في نموذج إلكترونات شبه- الحرية بشكل جيد جداً، إلا أنها تبدو معقدةً بسبب العصابات التي تظهر من المناطق المجاورة في الأبعاد الثلاثة:

- **العصابات ممتلئة حتى طاقة فيرمي،**
- ويوجد الكثير من عصابات الطاقة **التي تتقاطع** مع طاقة فيرمي، مما يعني أن إلكترونات في الحالات المشغولة والواقعة تحت طاقة فيرمي تماماً بمقدورها التهيج إلى حالات ضمن العصابة نفسها، وتقع فوق طاقة فيرمي تماماً. وبهذه الطريقة، تستطيع هذه إلكترونات **المشاركة في نقل التيارين الكهربائي والحراري**.

- عندما يمتلك الألمنيوم ثلاثة إلكترونات في كل وحدة خلية، فإن هذه الإلكترونات تملأ عصابات الطاقة، مما يؤدي إلى فصل طاقة فيرمي عن قاع عصابة الطاقة بنحو 12 eV ؛
- والآن، ماذا سيحدث إذا حررت كل وحدة خلية إلكترون واحد فقط؟ الجواب، تُصبح طاقة فيرمي في موقع أخفض بكثير من الموقع السابق، عند الخط المقطعي تقريباً في الشكل (12b-6). وفي هذه الحالة، يُصبح الوضع مشابهاً أكثر للوضع في نموذج الإلكترون - الحر: إذ تتقاطع العصابات مع طاقة فيرمي عند نفس المسافة- k عن النقطة Γ في الاتجاهات كافة، ومن ثم ستكون الحالات الإلكترونية عند طاقة فيرمي كرّة في الفراغ- k . وهذا ما يحصل تماماً في حالة نموذج الإلكترونات - الحر.
- نستطيع الآن العودة إلى السؤال الأولي الذي طُرِح في مستهل هذا الفصل: ما الشيء الذي يصف الفلز ولا يصف نصف الناقل؟ يمكننا تعريف الفلز، استناداً إلى ما ذكر أعلاه، كجسم صلب **تتقاطع** عصابات الطاقة فيه مع طاقة فيرمي، بحيث يمكن لطاقة الإلكترونات أن **تزداد** في هذه العصابات بمقدار صغير جداً **وتصبح إلكترونات ناقلة**. هل يوافق هذا التعريف بنية عصابات الطاقة لأنصاف الناقل والعوازل النموذجية؟.
- لمعرفة الجواب، نناقش بنية عصابات الطاقة لبلوري السيلكون Si وزرنيخيد الغاليوم GaAs في الشكل (13-6): كلتا البنيتين تمتلكان ذات الشكل لمنطقة بريلوان، كما في Al حيث تبدو عصابات الطاقة لمثل هذه المواد أكثر تعقيداً من تلك من أجل الإلكترونات شبه - الحر أو الألمنيوم، ولكن ما زلنا ندرك ونميز بعض السمات المميزة.
- فمن أجل الطاقات المنخفضة جداً **تبقي** عصابات الطاقة **تأخذ** شكلاً مشابهاً للقطع المكافئة؛
- كما يمكن توصيف اتساعات الفجوات الطاقية عند حدود مناطق بريلوان **والعصابات ذات الاتنان العكسي**.
- غير أن **البنية الإلكترونية لكلا المادتين**، تختلف عن البنية الإلكترونية لـ Al **بنقطتين مهمتين**:
 - ✓ تكمن الأولى في وجود **فجوة طاقة مطلقة**، تميزها الساحة الرمادية في الشكل. تعني كلمة مطلقة درجة الصفر المطلق. تمثل المنطقة الرمادية فجوة طاقة مطلقة في البنية الإلكترونية.



الشكل (13-6): (a) عصابات الطاقة الإلكترونية من أجل Si و GaAs. تمتلك هاتان المادتان نفس منطقة بريلوان التي يمتلكها Al (راجع الشكل 6-12). عصابات الطاقة أسفل الشريط الرمادي ممتلئة تماماً والعصابات الواقعة فوقه فارغة تماماً في درجة الصفر المطلق. تمثل المنطقة الرمادية فجوة طاقة مطلقة في البنية الإلكترونية.

“*Absolute*” أن الفجوة ليست مجرد فاصل طاقة يظهر عند حد منطقه بريلوان وحسب، بل فجوة طاقة (**المنطقة المحظورة**) تظهر في كامل منطقة بريلوان. إذ لا توجد حالات طاقية في المناطق الرمادية أياً يكن المتوجه الموجي، \vec{k} .

✓ والاختلاف المميز الثاني عن للألمنيوم Al يظهر عند ملء الحالات بالإلكترونات المتاحة: فعند انشغال الحالات وفقاً لمبدأ باولي، تمتلئ العصابات الواقعة تحت المنطقة المحظورة الرمادية بشكلٍ كاملٍ، **ولا يتبقى إلكترونات** من أجل العصابات الواقعة **فوق** المنطقة المحظورة.

✓ **ويبقى موقع طاقة فيرمي** أو بدقة أكثر الكمون الكيميائي، مثار بحثٍ. وفي كل الأحوال، يمكننا الآن القول أن **موقع طاقة فيرمي** سيكون **في مكان ما داخل المنطقة المحظورة**.

✓ يمكن وضع صفر تدرج الطاقة بطريقة اختيارية، ومن أجل أنصاف النوافل يوضع عادةً عند سقف الحالات المشغولة بالإلكترونات. يمكننا أن نؤكد وبثقة أن **هذه المواد لا تُعدُّ فلزات** في سياق التعريف المذكور أعلاه: ففي الفلزات **لا توجد** عصابات طاقة **تقطع** طاقة فيرمي ولا توجد إلكترونات يمكن لطاقتها أن تزداد بكمية صغيرة فقط لكي تشارك في الناقلة الكهربائية. في الواقع، إذا وجب أن تزداد طاقة إلكترون، فيجب أن تزداد، على الأقل، بكمية توافق عرض فجوة الطاقة.

ثمة تصوّر أكثر بساطة للفارق بين الفلزات والعوازل/ أنصاف النوافل، يبرز عند النظر في كثافة حالاتها الطاقية، كما في الشكل (14a-6).

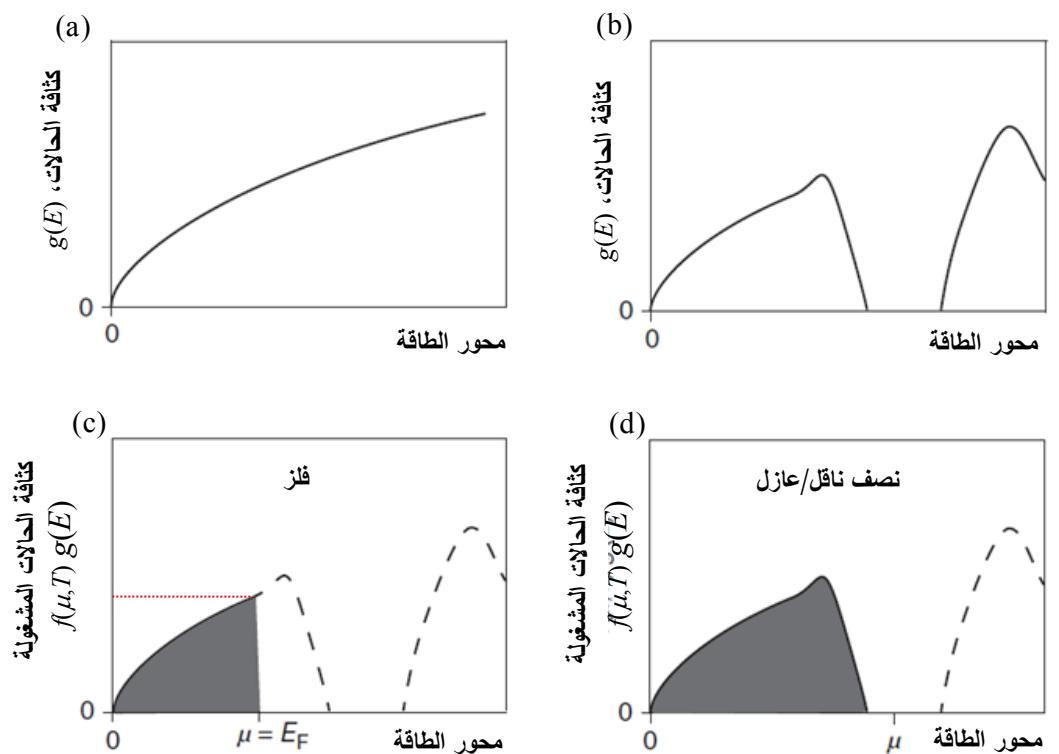
○ فمن أجل **الإلكترونات الحرّة** حسبنا كثافة الحالات ووجدنا أنها تتاسب **طريقاً** مع الجذر التربيعي لطاقتها، $\sim \sqrt{E}(E)$ ، كما يوضح الشكل (14a-6)؛

○ أمّا من أجل نموذج **الإلكترونات شبه- الحرّة** أو نموذج **الرابطة الشديدة** للإلكترونات، فيجب أن تكون كثافة الحالات أكثر تعقيداً مما هي عليه في الشكل (14a-6). إذ **تبز فجوات طاقة** في بنية عصابات الطاقة عند حدود منطقة بريلوان، يمكن أن تؤدي (ولكن ليس بالضرورة) إلى فجوات مطلقة في عصابات الطاقة.

○ والشكل (14b-6) يوضح كثافة حالات أكثر تعقيداً من سابقاتها بفجوة طاقة مطلقة. والآن يتعلق الفارق بين **فلزٌ ونصف الناقل/ عازلٌ** بكمية الإلكترونات الموجودة لدينا **لتملأ** هذه الحالات. ✓ إذا وقعت السوية الطاقية الأعلى التي نملؤها بالإلكترونات عند كثافة حالات محدودة القيمة، فإن الجسم الصلب **يُعدُّ فلزاً**، كما في الشكل (14c-6)؛

✓ وإذا تمكنا فقط من **ملء** الحالات حتى الفجوة الطاقية، فالجسم الصلب كان **عازلاً/نصف ناقل**، كما يوضح الشكل (14d-6).

✓ للاحظ أنه إلى الآن لم نتمكن من تحديد الفارق بين نصف الناقل والغاز؛ وهذا ما سندرسه لاحقاً.

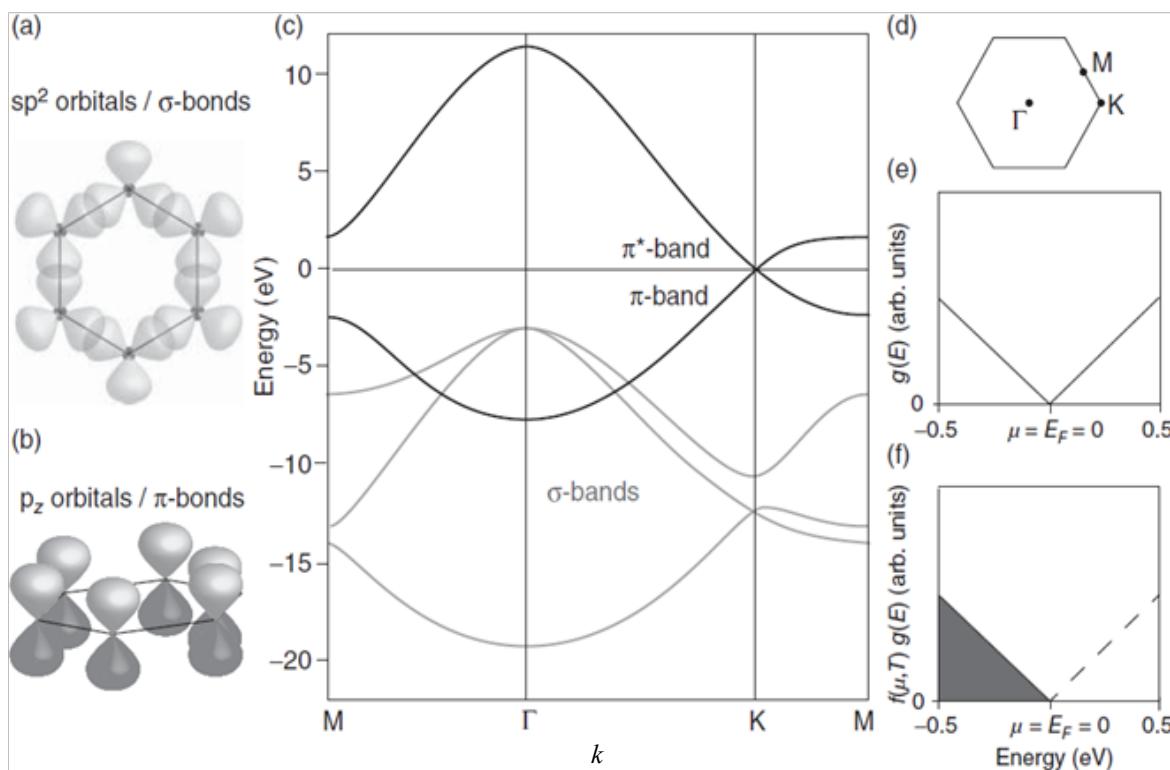


الشكل (14-6): يوضح الاختلافات بين الفلزات وأنصاف الناقل/عازل.
 (a) كثافة الحالات في نموذج الإلكترون الحر؛
 (b) كثافة حالات كيفية في نموذج الإلكترون **شبه الحر** حيث تظهر فجوة طاقة مطلقة (الساحة الرمادية) من أجل **فلز في درجة الصفر المطلق**: يوافق الكمون الكيميائي (أو طاقة فيرمي) كثافة حالات محدودة.
 (c) ذات المشهد في (c) من أجل نصف ناقل/عازل: يقع الكمون الكيميائي في منطقة تلاشى كثافة الحالات.

هل بقدورنا التنبؤ فيما إذا كانت المادة فلزاً، أم نصف ناقل، أم عازلاً انتظراً من معرفتنا ببنيتها **البلورية Crystalline Structure**? يجب أن تكون المادة وفقاً للتصور الذي درسناه هنا فلزاً إذا امتلت عصابة الطاقة بالإلكترونات جزئياً فقط، والآن ما هي **كمية العصابات** الطاقية التي بقدورنا **ملؤها** من أجل عدد مُعطى لإلكترونات التكافؤ **في كل وحدة خلية**? يبدو أنه يمكننا أن نضع في عصابة الطاقة الواحدة الإلكترونين في كل وحدة خلية؛ إلكترون واحد من أجل كل اتجاه دوران (اتجاه سبين). نلاحظ، أن هذه النتيجة تتفق تماماً مع التصور البسيط جداً للترابط الذي درسناه من أجل عنقود Cluster من ذرات الـ Na في **الفقرة 6-1**: يوجد الكثير من الحالات في العصابة الطاقية بقدر ما يوجد في وحدات الخلايا (أو الذرات في العنقود) وكل حالة يمكن أن تتسع لإلكترونين؛ ومن ثم نتوقع أن يكون لدينا مادة بعدد فردي من الإلكترونات في كل وحدة خلية (مثل Na) لكي تكون فلزاً. هناك مثال آخر هو **Al الذي يتبلور وفق البنية المكعبة متمركزة الوجوه FCC**:

- تمتلك البنية هنا ذرة واحدة في كل وحدة خلية والـ Al يمتلك ثلات إلكترونات تكافؤ في كل ذرة،
- ومن ثم يتواجد ثلات إلكترونات تكافؤ في كل وحدة خلية؛ بمقدور إلكترونات منها **ملء** عصابة واحدة بشكل كامل، والإلكtron المتبقى **يملاً** عصابة طاقة أخرى حتى منتصفها.
- وهذا نتوقع أن يكون الـ Al فلزاً، وبالطبع هذا صحيح ويتفق مع الشكل (12-6) أيضاً.

- يُظهر الشكل (6-12) أيضاً موضع طاقة فيرمي من أجل الحالة الصورية للألمينيوم Al المشغولة بإلكترون تكافؤ واحد فقط، وتبعداً للخلاصة ذاتها المذكورة أعلاه، يجب أن يكون هذا النوع من الألمنيوم فلزاً أيضاً.
 - ولكن، لا بد من الإشارة إلى أن العكس ليس صحيحاً: فالعدد الزوجي من الإلكترونات التكافؤ في كل وحدة خلية لا يستوجب أن تكون المادة نصف ناقلة/عازلة. وسبب ذلك، يمكن في إمكانية توزع الإلكترونات في عصبات مختلفة في البنية العصبية - **ثلاثية البعد**.
 - فمثلاً يمكن لإلكترونين في كل وحدة خلية أن يقعوا إماً في عصابة واحدة ممتثلة تماماً، مما يؤدي إلى الحصول على نصف ناقل/ عازل،
 - وإنما في عصبتيين مختلفتين، متراكبتين طفلياً؛ ومن شأن الحالة الأخيرة أن تؤدي إلى عصبتيين ممتلئتين جزئياً، ومن ثم الحصول على فلز، بصرف النظر عن العدد الزوجي للإلكترونات.
 - يمكننا استخدام حالة **الغرافين Graphene** لتوضيح هذه الأفكار لاحقاً، وسنرى أيضاً أن **الغرافين** يمتلك بعض الخصائص الإلكترونية الخاصة جداً، واسعة **إيه** حدأً فاصلاً ما بين الفلز والغاز.
- يوضح الشكل (6-15) البنية الترابطية والإلكترونية للغرافين:
- يمتلك الكربون أربعة الإلكترونات تكافؤ (اثنان $2s$ واثنان $2p$)، ويمكن بلوغ الترابط في بنية "قرص العسل" Honeycomb للغرافين (راجع **الشكل (7a-1)**) بصورة رئيسية بعملية تهجين sp^2 بين الحالات s و $p_{x,y}$ لتشكيل روابط σ (سيغما) قوية، والمدارات p المتبقية، تخرج من المستوى وتشكل روابط π .
 - يوضح الشكلان (6-15a) و (6-15b) الروابط σ و π على الترتيب، فضلاً عن أن الشكل (6-15c)
- يوضح العصبات الطاقة الموافقة لها.
- لنرى فيما إذا كانت بنية عصبات الطاقة هذه متوافقة مع مبادئ العد الإلكتروني المذكورة أعلاه:
- **كل ذرة كربون** تشهد في الروابط σ بثلاث الإلكترونات وفي الرابطة π بإلكترون واحد.
 - يمتلك الغرافين ذرتين في كل وحدة خلية، أي يمتلك ما مجموعه ستة الإلكترونات σ وإلكترونين π .
 - بمقدور الإلكترونات σ الستة أن تملأ ثلاثة عصبات بشكل كامل (الإلكترونات في كل عصابة) والإلكترونات π عصابة واحدة؛ يمكن رؤية ذلك في بنية عصبات الطاقة أيضاً.
 - وبالتالي لدينا أربع عصبات مشغولة تماماً، ومن ثم يمكن للغرافين أن يكون عازلاً/ نصف ناقل.
 - الشيء الغريب والم ملفت للانتباه فيما خص الغرافين يمكن في عدم امتلاكه لفجوة طافية بين العصابة π المشغولة والعصابة π الشاغرة.
 - **تصادف** هذه العصبات في **ركن المضلعل - السادس** تماماً، منطقة بريليون ثنائية- البعد، حيث يسمى هذا الركن النقطة K (كباء)، راجع **الشكل (6-15d)**.
 - يوضح الشكلان (6-15e) و (6-15f) كثافة الحالات وكثافة الحالات المشغولة بجوار طاقة فيرمي، E_F ، على الترتيب:
 - ❖ من أجل الطاقات القريبة كفايةً من E_F ، يكون التبدد لكل من العصبات π و π^* خطياً، وإلى جانب حقيقة أن الغرافين ثنائي- البعد، نحصل على كثافة حالات تُعد خطيةً كتابع للطاقة.



الشكل (15-6): منشأ عصابات الطاقة الإلكترونية من أجل الغرافين. (a) تؤدي المدارات الهجينة sp^2 إلى تشكيل الروابط σ . (b) تؤدي المدارات p_z إلى تشكيل الروابط π . (c) بنية عصابات الطاقة المأخوذة من Nazarov و Kogan (2012) (ليست كل العصابات الطافية اللاشغولة موجودة هنا). (d) منطقة بريلون الأولي ثنائية البعد. (e) كثافة الحالات في الجوار المباشر لطاقة فيرمي. (f) كثافة الحالات المشغولة في درجة الصفر المطلق (الساحة الرمادية).

- ❖ تؤول هنا كثافة الحالات عند طاقة فيرمي، E_F ، إلى الصفر تماماً، غير أنه لا توجد فجوة طافية.
- ❖ إذا عرّفنا فلزاً بأنه مادة يقع الكمون الكيميائي (أو طاقة فيرمي) فيها عند طاقةٍ حيث تكون كثافة الحالات محدودةً، فإن الغرافين ليس فلزاً.
- ❖ ومن جهة أخرى، لا يمتلك الغرافين فجوة طافية (منطقة محظورة) بين الحالات الطافية الأعلى المشغولة والحالات الطافية الأدنى الشاغرة، وهو ما يمكن إيجاده في حالة عازلٍ/نصف ناقلٍ.
- ❖ ومن ثم يسمى الغرافين عادةً إما نصف فلزٍ وإما نصف ناقل بفجوة طافية صفرية.

6- خصائص الناقلية الكهربائية في نموذج ميكانيك الكم:

وأخيراً وصلنا إلى فقرة وصف الناقلية الكهربائية في نموذج ميكانيك الكم، حيث سنفصلُ المناقشة على نقل الشحنة الكهربائية؛ يجري نقل الحرارة بواسطة الإلكترونات بطريقة مشابهة لما هو عليه الوضع في الحالة التقليدية إذ لدينا بعض التصور عن علاقة الناقلية الكهربائية والحرارية من خلال قانون ويدمان - فرنس. إن خصائص النقل الكهربائي للأجسام الصلبة، تُعدُّ مسألة غايةً في التعقيد، وهنا سنقدم بعض الأفكار الأساسية فقط مما يحدث فيها. يمكن عرض هذه الأفكار من خلال دراسة جسم صلب **أحادي - البعد**.

نرى عند التدقيق في موجة بلوخ (6-26) أنها تصف موجةً مستويةً معدلةً تمتد على كامل البلورة، بشكلٍ مشابهٍ جداً لحركة الإلكترون حر. في الواقع، إدخال الكمون الدوري للأيونات في معادلة شروdonfer لا يؤدي إلى أي تبعثرٍ، ما يُعدُّ نتائجاً غايةً في الأهمية: فعند مناقشة أوجه القصور في نموذج درودي تساءلنا، كيف يمكن للإلكترونات أن تمتلك طول مسارٍ حرٍ وسطيٍّ طويلٍ جداً في **درجات الحرارة المنخفضة** والانسلاخ من بين كل الأيونات في خلافٍ صريحٍ لفرضيات درودي. والجواب يمكن في أنَّ **الإلكترون بلوخ لا يتبعثر** على أيونات الشبكة البلورية على الإطلاق، ومن ثمَّ يجب أن تكون الناقلية الكهربائية للفلزات البلورية المثالية **لانهائية**.

من الواضح أن الواقع ليس كذلك، إذ لا بد من آلية ما لتبعثر الإلكترونات بلوخ أيضاً. لنفرض ببساطة وجود بعض التبعثر المؤدي لزمن استرخاءٍ، τ ، محدودٍ. نلاحظ أن الحالة مشابهة جداً لانتقال الحرارة في بلورة توافقية: **فالفنونات** التي تُعدُّ رزماً من موجات توافقية، بمقدورها الانتشار بهدوءٍ من دون مبعثرات في البلورة وعليها أن تتوسَّل توافر بعض المفاعيل (كالعيوب مثلاً) بغرض الحصول على ناقلية حرارية محدودة.

عند دراسة ارتحال الإلكترون في بلورة لم تكن موجات بلوخ تُعدُّ تصوراً ملائماً لذلك، لأنها تمتد بالتحديد على كامل الجسم الصلب. ونستخدم التقريب ذاته لوصف جسيم متوضِّع؛ كما في حالة اهتزازات الشبكة البلورية: ندرس الإلكترون i يرتحل في بلورة؛ **كرزمه موجية**، أي كتراكِبٍ لموجات بلوخ في مجال محدد k مجاورٍ لقيمة معينة $-k$ ، **تمتلك "جسيمة" بهذه سرعة مجموعة** v_g ، v_g ، تُعطى بالعلاقة (6-47)، وعندها نصل إلى توصيفٍ شبيهٍ - تقليديٍ للناقليات الكهربائية.

لدرس جسيمةٍ شحنتها e - تتحرك بسرعة مجموعة v_g في حقل كهربائي، E . بعد فترة قصيرة من الزمن، dt ، تزداد الطاقة الحركية للجسيمة بمقدار:

$$dE = -eE v_g dt. \quad (63-6)$$

ومن جهة أخرى،

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dE}{dk} \frac{dk}{dt}, \quad (64-6)$$

وبأخذ العلاقة (6-47) بالحساب نجد:

$$\hbar \frac{dk}{dt} = -eE. \quad (65-6)$$

وهذه المسألة موثقة ومعقولة تماماً من أجل حالة الإلكترونات الحرية حيث تمثل الكمية $p = \hbar k$ اندفاعاً، ولكن رأينا أنَّ $\hbar k$ ليس اندفاعاً لإلكترونات بلوخ، ومع ذلك تبقى المسألة صحيحة. وهذا يعني أن حقلًا كهربائياً يجعل

¹ فعلياً، هذا ليس صحيحاً تماماً، إذ يمكن رصد ما يسمى اهتزازات بلوخ Bloch Oscillations في فلزٍ لا يحدث فيه تبعثر.

إلكترونات بلوخ تُغيّر متجهها الموجي، k ، حيث يُعطى معنىًّا تغييرها بدلالة شدة الحقل الكهربائي. ويوضح الشكلان (16a,b-6) هذه الحالة من أجل عصابة طافية مماثلة جزئياً.

■ فتوزع الإلكترونات يكون متاظراً بغياب الحقل الكهربائي الخارجي،

■ وعند وصله، سُتُغيّر الإلكترونات عددها الموجي، k ، بمقدار dk بعد فترة وجيزة من الزمن، dt ، ما يجعل توزّعها أقل تنازلاً، كما في الشكل (16b-6).

■ وتفترض المعادلة (6-65) أن توزع الإلكترونات سيُصبح لامتناطراً بصورة متزايدة مع الزمن. ولكن، في حقيقة الأمر، ثمة آلية تتبع غير من ستحدث بزمن استرخاء، τ ، تمنع حدوث ذلك. تأتي مثل هذه العملية، التي يوضحها الشكل (16b-6)، بالإلكترونات المتتسارعة الفريبية من k_F إلى حالات شاغرة توافق طاقة أدنى، قريبة من $-k_F$.

■ إن الجمع بين تسارع الإلكترونات تحت تأثير الحقل الكهربائي وتبعثرها غير المرن يؤدي إلى حالة مستقرة، تنازح فيها كل الإلكترونات بمقدار بضعة δk . وفي معظم الحالات سيكون التغيير δk صغيراً بالمقارنة مع أبعاد منطقة بريلوفان. فضلاً عن أن التبعثر اللامرن يؤدي إلى تبدي طاقي، ومن ثم إلى مقاومة محدودة.

■ وتبعاً للعلاقة (47-6)، يوافق التوزع اللامتناظر في k توزعاً لامتناطراً في سرع المجموعة للإلكترونات أيضاً: طالما أن كامل التوزع ينمازح بمقدار δk ، فإن معظم الإلكترونات ينتهي بها المطاف في حالات كانت مشغولةً بالإلكترونات أخرى من ذي قبل، ومن ثم لا شيء يتغير.

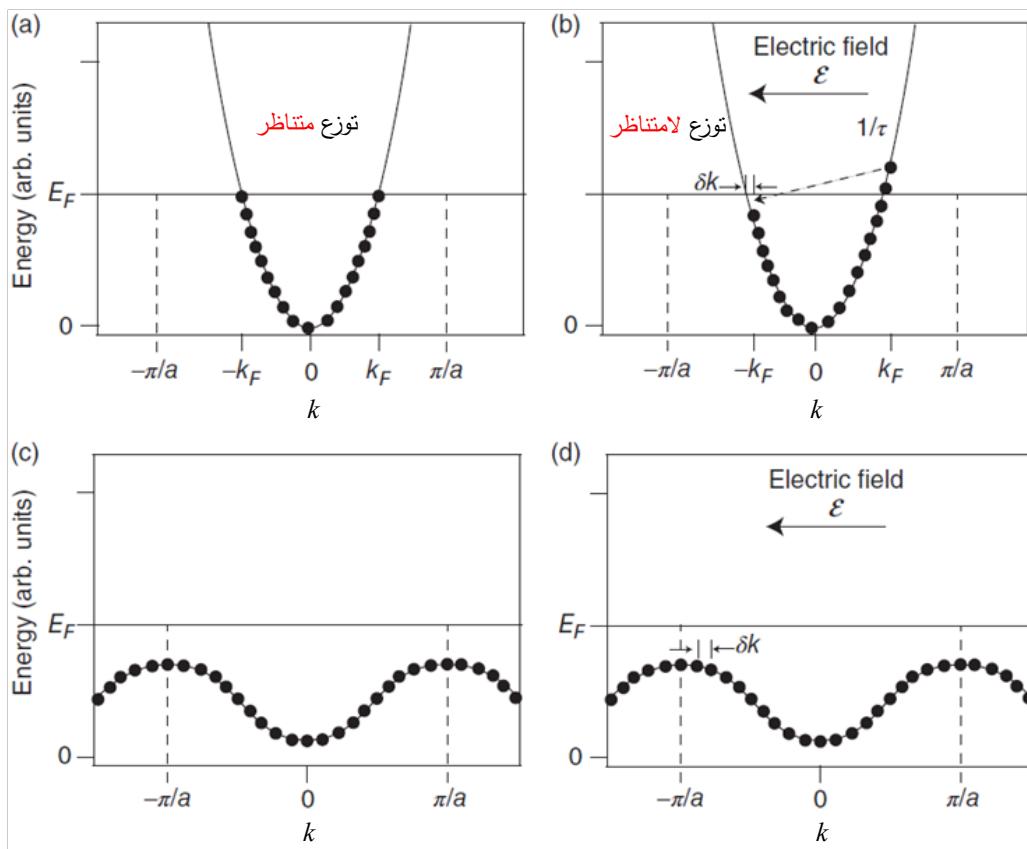
■ النقاط المهمة التي يحدث عنها التغيير هي فقط تلك الواقعة بجوار طاقة فيرمي، المتقاطعة مع k_F و $-k_F$: يعني عدم تنازل التوزع في الشكل (16b-6) وجود إلكترونات بسرعة مجموعة من جهة اليمين أكثر منها من جهة اليسار، أي أنه يحدث جريان لتيار كهربائي. ومن الواضح، أن حجم التيار يتعلق بسرعة المجموعة للإلكترونات عند طاقة فيرمي.

يوضح الشكلان (16c-6) و (16d-6) حالة إلكترونات في عصابة طاقة مماثلة:

► **حالما يُطبق الحقل الكهربائي**، تنازح هذه الإلكترونات بمقدار δk أيضاً، ولكن لا يُغيّر ذلك من الحالة على الإطلاق، لأن كل الإلكترونات تنتقل إلى حالات كانت مشغولةً قبل تطبيق الحقل؛
 ► فالعصابة المماثلة لا تُسهم في الناقلة. ونلاحظ أن هذا الوضع ينسجم تماماً مع حقيقة أنه يمكن تقسيم الكمية $\hbar k$ على أنها اندفاع لإلكترونات بلوخ.

► لقد زدنا هنا، $\hbar k$ من أجل كل الإلكترونات، ولكن من الواضح، أن الاندفاع الوسطي يبقى صفراء. ويتفق هذا التصور أيضاً مع تعريفنا السابق للفلزات والعوازل؛

► فكل عصابات الطاقة في العازل مماثلة تماماً، ومن ثم لا يمكن للتيار أن يعبر من خلاله.
 ► هناك استثناء عجيب لهذه القاعدة يتمثل بالغرافين. فقد رأينا في الشكل (15-6) أن **الغرافين يمتلك أربع عصابات طافية مماثلة**، ومن المرجح أن نتوقع عدم مساهمتها في الناقلة، إلا أنه تبيّن تجريبياً أن الغرافين يُعد واحداً من أفضل النواقل في درجة حرارة الغرفة، والسبب يكمن في غياب الفجوة الطافية بين



الشكل (16-6): شكل بسيط للناقلية في فلز. ترمز الدوائر السوداء للحالات الإلكترونية الممتنلة عند النقاط المسمومة k . (a) حالة من أجل عصابة ممتنلة جزئياً بدون حقل كهربائي. (b) حالة من أجل عصابة ممتنلة جزئياً بوجود حقل كهربائي؛ خلال فترة من الزمن δt تنتقل جميع الإلكترونات بمقدار δk تحت تأثير قوة الحقل الكهربائي المطبق. ومن ثم يُسبب التوزع **اللامناظر** في سرعة المجموعة الإلكترونية تياراً كهربائياً. بمقدور الإلكترونات عند k_F أن تتبعثر عكسياً نحو الحالات الأخفض الواقعة عند $-k_F$ باحتمالٍ متناسبٍ مع مقلوب زمن الاسترخاء. (c) و (d) الحالة الموافقة لعصابة ممتنلة تماماً بدون حقل كهربائي وبوجوده. تنتقل الإلكترونات فقط إلى الحالات التي كانت مشغولةً في حالة عدم وجود حقل.

العصابتين π و $^{*}\pi$ ؛ إذ بمقدور الإلكترونات الانتقال مباشرةً من العصابة π إلى العصابة $^{*}\pi$ لدى اكتسابها تسارعاً.

من المفيد جداً الجمع بين العلاقة (65-6) والعلاقة (65-7) بالشكل الآتي. لندرس تسارع الإلكترون v_g يرتحل في البداية بسرعة مجموعة v_g :

$$a = \frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{dE(k)}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E(k)}{dk^2} \frac{dk}{dt}. \quad (66-6)$$

إذا عَوْضَتَا عن dk/dt بقيمتها، من العلاقة (65-6)، في الحد الأخير، نجد أن:

$$a = -\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E(k)}{dk^2} eE. \quad (67-6)$$

ويبدو أن هذه العلاقة تشابه معادلة الحركة التقليدية تماماً، إذا عَرَفْنا الجسيمات المدروسة هنا بأنها جسيمات تمتلك ما يسمى **بالكتلة الفعالة** *Effective Mass*

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E(k)}{dk^2} \right)^{-1}. \quad (68-6)$$

يمكن أن يبدو مفهوم الكتلة الفعالة في البداية اصطناعياً نوعاً ما، إلا أنه يسمح لنا بوصف الناقليات بمعادلة حركة تقليدية، كما في نموذج درودي. الفعل الوحيد للجسم الصلب يمكن في أنه يُغيّر الكتلة الفعالة للإلكترونات، ويمكن أن يكون هذا الفعل دراماتيكياً:

إذ يمكن أن تكون الكتلة الفعالة أقل بكثير أو أكبر بكثير من كتلة الإلكترون الحر، ويمكن أن تكون سالبة أيضاً. بالطبع، من أجل الإلكترونات الحرة، تساوي الكتلة الفعالة كتلة الإلكترون، m_e . ومرة أخرى تبدو حالة الغرافين إلى حدٍ ما عجيبة: فبنية عصابات الطاقة في الشكل (15c-6) تظهر أن التبدد، $E(k)$ ، خطٌ بجوار طاقة فيرمي. إذا كان الأمر كذلك، فإن $d^2 E(k) / dk^2 = 0$ ويعود تطبيق التعريف الممثل بالعلاقة (68-6) إلى كتلة فعالة متباينة، التي بدورها يمكن تفترض أن الغرافين يمتلك مقاومةً عاليةً جداً. وفي الحال المعاكسة سيكون الوضع ملتبساً، ويكون سبب هذا الإنقسام في التعريف (الشرط) (68-6).

إن مفهوم الكتلة الفعالة يعود بنا إلى علاقة درودي من أجل الناقليات الكهربائية، $(\sigma = ne^2 \tau / m_e)$ ، أي العلاقة (5-9). إذا عالجنا الناقليات في نموذج كمومي، بدءاً من علاقة مشابهة للعلاقة (67-6)، فإن علاقة الناقليات النهائية ستأخذ نفس شكل العلاقة (5-9). لقد رأينا سابقاً أن الإلكترونات في العصابات المتمثة جزئياً التي يجب دراستها لحساب الناقليات، هي تلك الإلكترونات الواقعية بالقرب من طاقة فيرمي فقط، ولهذا السبب لا بد من:

- ❖ استبدال الكتلة في العلاقة (5-9) شبه- التقليدية بالكتلة الفعالة عند طاقة فيرمي؛
- ❖ و زمن الاسترخاء سيكون زمن استرخاء من الإلكترونات الواقعية بالقرب من طاقة فيرمي،
- ❖ والكثافة الإلكترونية، n ، ستبقى ظاهرةً كما هي، ولكن ليس لأن كل الإلكترونات تُسهم في التيار؛ إذ سبب ظهور الكثافة الإلكترونية، n ، في المعادلة، يمكن في أن عدد الإلكترونات عند طاقة فيرمي يتعلق بالكثافة الإلكترونية. وهذا واضح تماماً في نموذج الإلكترون الحر حيث k_F ومن ثم بعد "كرة فيرمي" يتعلق بتراكيز الإلكترونات.

لقد رأينا أن موجات بلوخ تنتشر في البلورة الكاملة من دون أي تبعثر على الأيونات، خلافاً للإلكترونات في نموذج درودي. ولذلك، يجب الاستمرار بمناقشة منشأ زمن الاسترخاء، τ ، أي من أين يأتي، ولماذا تمتلك الفلزات مقاومة نوعية محددة.

لقد توصلت كل التفسيرات في نهاية المطاف إلى حقيقة أن الشبكة البلورية ليست مثالية؛ فأكثر النواصص أهمية في درجة الحرارة المرتفعة هي اهتزازات الشبكة البلورية التي تُخرِّب التأثير الانسحابي المثالى للشبكة البلورية وتُسبِّب تبعثر الإلكترونات بلوخ. وهذا أيضاً يعني أن فرضيتنا الأولى لتقريب بورن - أوينهimer ليست صحيحةً، ولذلك يجب أن ندرس تبعثر الإلكترونات على اهتزازات الشبكة البلورية. يسمى التأثير بين إلكترونات بلوخ واهتزازات الشبكة البلورية التأثير الإلكتروني - الفونوني *The Electron-Phonon Interaction*. من المرجح أن تكون هذه العملية مهمةً إذا لم تكن درجة الحرارة منخفضةً جداً بالمقارنة مع درجة حرارة ديباي للجسم الصلب. ولكن حتى في درجات الحرارة المنخفضة جداً تبعثر الإلكترونات بلوخ بسبب وجود النواصص الأخرى المتبقية في البلورة. تشمل هذه النواصص كل أنواع العيوب؛ من عيوب نقطية، وانخلعات، وذرات شائبة، الخ.

ومع ذلك، يمكن أن تزيد الناقلية النوعية في بلورة على درجة عالية من الكمال عند درجة حرارة منخفضة بضعة مراتب (عشرات المرات) ناقليتها النوعية في درجة حرارة الغرفة.

8- عرض موجز لبعض الأفكار المفتاحية Brief Review Key Ideas

الكثير من المشاكل التي تعرضنا لها في نموذج درودي، كان ناجماً عن عدم أخذها بالحسبان، أن الإلكترونات فيرميونات، **التي تقع بطبيعة الحال** في أساساً مبدأ باولي. وتمت معالجة ذلك بسهولة بنموذج الإلكترون الحر وفقاً لتوصيف الميكانيك الكوانتي. تاريخياً، النتيجة الأكثر أهميةً كانت السعة الحرارية للإلكترونات، ولكن حقيقة أن الإلكترونات الواقعية فقط بجوار طاقة فيرمي (وليس كل الإلكترونات) يمكنها التهيج بكمية قليلة من الطاقة، كانت أمراً حاسماً في الكثير من خصائص المعادن (الناقليّة، والتمغّنط، والحجب، والناقليّة الفائقّة، الخ). ويتبّع ذلك شكلياً من المعادلات من خلال ظهور كثافة الحالات عند طاقة فيرمي، (E_F)g، فيها.

بمقدور نموذج الإلكترون الحر أيضاً أن يقدّم لنا بعض التلميحات، كأن يتساءل لماذا لا تتأثر الإلكترونات كثيراً مع بعضها بعضاً: بادئ ذي بدء، لدى شروع الإلكترونات بالانتقال عبر الجسم الصلب، ثمة الكثير من عمليات التبعثر فيما بينها غير ممكنة الحدوث، لأن الحالات التي يمكن أن تتبعثر فيها تكون مشغولةً بإلكترونات أخرى. أضف إلى ذلك، التأثير الكولوني في المعادن يضعف بشكل حاد بسبب الحجب الفعال جداً. ولكن الفهم الحقيقي الكامن وراء عدم تأثر الإلكترونات مع بعضها البعض كثيراً، صعب جداً، ويقع خارج مجال هذا المقرر. بصرف النظر عن هذه النجاحات إلا أن ثمة قيوداً جديّةً لنموذج الإلكترون الحر. لقد حلَّ الكثير من هذه القيود وصفياً بإدخال موجات بلوخ؛ بمثابة حلٍ عامٍ لمعادلة شرودنغر من أجل الشبكة البلورية الدورية وعن طريق نموذج الإلكترون شبه- الحر؛ كحلٍ بسيطٍ على وجه الخصوص. يمكن لذلك أن يفسّر بنيات العصابات الطاقية المختلفة المتعلقة بمعاملات فورييه في السلسلة والتي تصف الكمون (30-6)؛ وهذا بدوره كان من الممكن أن يفسّر وجود فجوات طاقية يجعل بعض المواد معادن والأخرى ليست كذلك أمراً موثقاً. ورأينا أنه يمكن الوصول إلى نتيجة مماثلة جداً في نموذج الارتباط الشديد على الرغم من أنه يبدأ من تصميم مختلف تماماً للتتابع الموجية.

لقد ساعدتنا مناقشة الناقلية الكهربائية في معادن عن طريق حالات بلوخ أيضاً على فهم بعض المسائل ذات الصلة بنموذج درودي. فزيادة طول المسار الحر الوسطي، ومسألة الناقلية النوعية في درجات حرارة منخفضة، تنتج الآن بشكل طبيعي من حقيقة أن الإلكترونات بلوخ لا تتبعثر على الشبكة البلورية المثالية على الإطلاق. وتتبّع في درجة حرارة الغرفة على اهتزازات الشبكة البلورية بصورة رئيسة، ولكن هذه الاهتزازات تتجدد في درجات الحرارة المنخفضة. يمكننا أيضاً أن نفهم لماذا يمكن للمقاومة النوعية للخلائط أن تكون أعلى بكثير من المقاومة النوعية لمعدان نقية. إذا تكونت الخلائط، بحيث لا يشكّل فيها نوعان من الأيونات (أو أكثر) بنية بلورية دورية، فإن تبعثر الإلكترونات بلوخ سوف يتزايد بصورة حادة؛ حتى وإن شكلت هذه الأيونات شبكة بلورية كاملة، يمكن أن يبقى بعضاً من عدم الانتظام، إذا توزّع نوعان من الذرات بشكل عشوائي على موقع الشبكة البلورية.

في الختام، لقد تعرضنا لمفهوم الكثافة الفعالة، التي من الممكن أن تؤدي إلى أكثر النتائج روعةً في هذا الفصل: إذ يمكن معاملة الإلكترونات في الأجسام الصلبة الدورية بصورة مشابهة تماماً للإلكترونات الحرية من خلال نظرية شبه-تقليدية، إذا استبدلنا كثافة الإلكترون الحر بكثافة فعالة، تحوي معلومات عن بنية عصابات الطاقة للأجسام الصلبة.