

كلية العلوم

القسم : الفيزياء

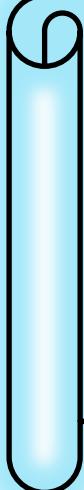
السنة : الرابعة



٩

المادة : علم النانو

المحاضرة : الاولى والثانية/نظري/



{{{ A to Z مكتبة }}}
2025 2024

Facebook Group : A to Z مكتبة

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنولوجيا المعلومات والاتصالات

23

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

المواد المستخدمة في صناعة الإلكترونيات النانوية

Materials for Nanoelectronics

1-4 مقدمة: Introduction

سنستعرض في هذا الفصل المواد الأساسية التي تُستخدم في الإلكترونيات النانوية. تُستخدم الإلكترونيات والإلكترونيات الضوئية بصورة رئيسة الخصائص الكهربائية والضوئية لمواد تكون في حالتها الصلبة. تشغل أنصاف النواقل *Semiconductors* مكاناً يقع بين العوازل (*Dielectrics*)، أي *Insulators*، أي المواد غير الناقلة للتيار الكهربائي، والفلزات (*Metals*)، أي المواد جيدة النقل الكهربائي: المواد نصف الناقلة هي مواد ناقلة للتيار الكهربائي ونشطة ضوئياً بخصائص كهربائية وضوئية تتغير في مجال واسع. فأنصاف النواقل هي المرشح الرئيس لاستعمالها في تركيب **الإلكترونية نانوية**، لأنها تسمح بضبط الخصائص الكهربائية والضوئية **لنبأط** الإلكترونية النانوية والتحكم بوظائفها بمرنة كبيرة.

إن أنصاف النواقل المستعملة، بشكل عام، في **الإلكترونيات المكروية**، هي مواد متبلورة. إذ يمكن من خلال أنظمة إنماء دقيقة، إلى جانب التعديلات والمعالجة اللاحقة، والتطعيم بالشوائب، الخ، تصنيع تركيب نانوية **ونبأط** نانوية انطلاقاً من هذه المواد "شبـهـ الحجمية".

ومن الأشياء المادية التي أظهرت خصائص واعدة من أجل الإلكترونيات النانوية وتم اكتشافها مؤخراً أنابيب الكربون النانوية على سبيل المثال لا الحصر. تبلغ المقاطع العرضية لهذه الأشياء الشبيهة بالأسلاك والممتدة بضعة نانومترات؛ تُنتج هذه المكونات بخصائص أساسية مضبوطة جيداً، وعلى وجه الخصوص، يمكن تصنيعها إماً كأنصاف نواقل وإماً كفلزات. وثمة أنواع مختلفة من تقنيات المعالجة بمقدورها تصنيع **نبأط** إلكترونية نانوية من أنابيب الكربون النانوية.

سندرس في هذا الفصل مواداً مختلفة لها العديد من التطبيقات من أجل الإلكترونيات النانوية حيث نبدأ بتصنيف العوازل، وأنصاف النواقل، **والفلزات**؛ وبعدها تعرّف أطياف الطاقة الإلكترونية التي تحدد الخصائص الأساسية للإلكترونات في البلورات. وهناك مسألة جوهيرية في الإلكترونيات النانوية تكمن في هندسة الأطياف الإلكترونية التي يمكن تحقيقها في التركيب المتغيرة. ولذلك، سنحلل أنواعاً أساسية من التركيب المتغيرة النصف الناقلة. وأخيراً، نصف بإيجاز بعض أنصاف النواقل العضوية ومواد نانوية قوامها الكربون؛ ومن ضمنها أنابيب الكربون النانوية وبعض الأهداف النانوية مثل الفولورينات .Fullerenes

2-4 أنصاف النواقل :Semiconductors

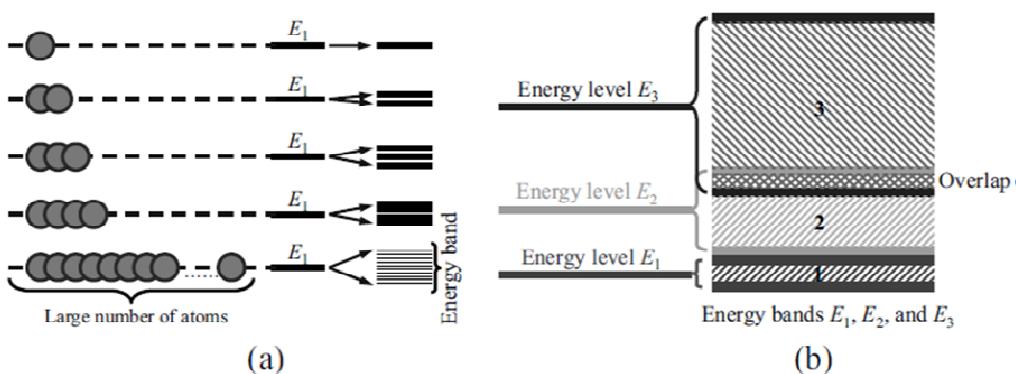
يمكن توصيف الإلكترونيات في كل جسم صلب من خلال مستوياتها الطاقية ثم إن للطاقات الإلكترونية المسماومة في الأجسام الصلبة المتبلورة عادةً بنية عصابة طاقة يمكن فهمها وفق الآتي:

- إذا اقتربت ذرتان لهما نفس الطاقة من بعضهما البعض، فإن الجملة الذرية المؤلفة من الذرتين تُوَصَّفُ بمستويين طاقيين قريبين من بعضهما البعض.
- وبشكل مشابه، من أجل جملة مؤلفة من N ذرة ينশطر كل مستوى طاقي عائد للذرة المعزولة إلى N مستوى طاقي بفواصل طاقية صغيرة جداً. يمكن دراسة هذا التجمع من المستويات المتقاربة من بعضها البعض بمثابة عصابة (رزمة) طاقة *Energy Band*.
- يوضح **الشكل (1a-4)** رسمياً تخطيطياً لتشكل هكذا عصابة طاقة من مستوى ذري فردي. بما أن ذرة مفردة ما تملك سلسلة مستويات طاقة، فإن الطاقات الإلكترونية في بلورة تلتف سلسلة عصابات طاقة يمكن أن تفصل فيما بينها فجوات طاقة أو يمكن أن تترافق مع بعضها البعض، كما يوضح **الشكل (1b-4)**:

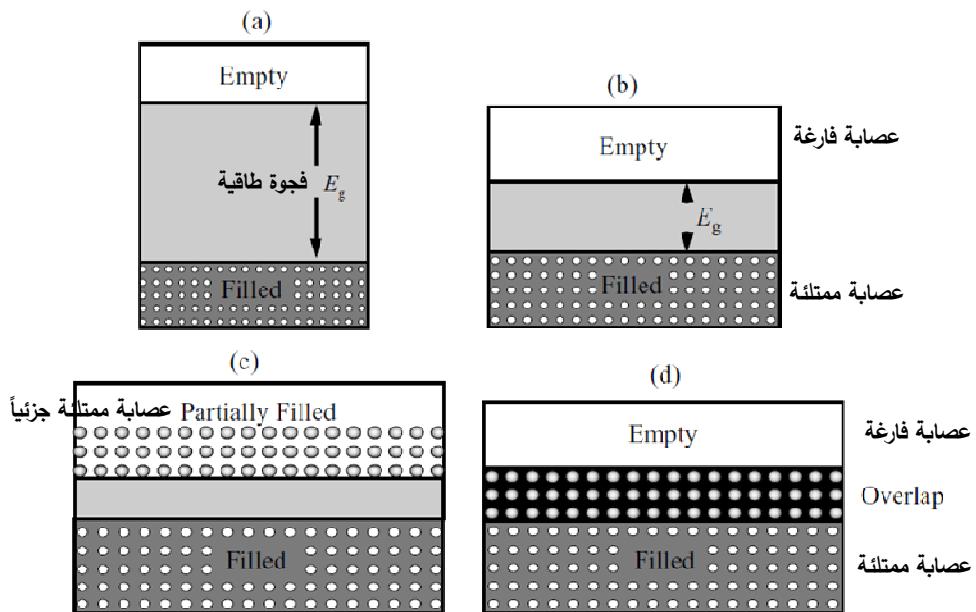
فالاما تتشكل عصابات الطاقة، يجب دراسة الإلكترونات جماعياً (أي النظر إليها؛ كمجموعة إلكترونية) حيث لا يمكن أن تُنسب بعد الآن إلى **ذرات بعينها**، طالما تصف عصابات الطاقة كامل الجملة المؤلفة من N ذرة.

والنقطة المهمة هنا تكمن في **ملء** العصابات بالإلكترونات. ولهذا العرض سنطبق مبدأ الاستبعاد الباولي الذي قمنا بدراسته في أكثر من مقرر: إذ لا يمكن لـإلكترونين أن يتواجدان في نفس الحالة الطاقية؛ ولكن يمكن للإلكترونين أن يقعان في نفس الحالة الطاقية إذا كانوا في حالتي سين مختلفتين. بهذا الشكل، تقع الإلكترونات عملياً في حالات **مشتركة مختلفة** *Different Overall States*. يجب أن تكون مستويات الطاقة الأدنى مشغولة في شروط التوازن وفي درجة حرارة منخفضة للوسط المحيط. وكما سنرى لاحقاً، فإن الإلكترونات الأكثر أهمية هي تلك الواقعة في أعلى العصابات المشغولة، وعندها نحصل من حيث المبدأ على حالتين ممكنتين:

الحالة الأولى - كل العصابات الطاقية - ما عدا العصابات الأعلى - مسكونة بالكامل، وتتفصل



الشكل (4-1): (a) تشكل عصابة الطاقة: ينشطر المستوى الطاقي الأرضي E_1 ليشكل عصابة طاقة لدى تأثر الكثير من الذرات المتطابقة؛ (b) عصابات الطاقة 1 و 2 و 3 تتوافق مع مستويات الطاقة E_1 و E_2 و E_3 لذرة مفردة، على الترتيب.



الشكل (2-4): عصابات الطاقة في حالات عازل ونصف ناقل وفلز.

(a) حالة عازل: عصابة التكافؤ ممتلئة وعصابة الناقلة فارغة، $E_g > 5 \text{ eV}$.

(b) حالة نصف ناقل: عصابة التكافؤ ممتلئة وعصابة الناقلة فارغة (في درجة حرارة منخفضة)، $E_g < 5 \text{ eV}$.

(c) حالة فلز: تستطيع الإلكترونات في عصابة ممتلئة جزئياً اكتساب طاقة من حقل كهربائي والانتقال إلى مستويات فارغة (شاغرة) بطاقات أعلى، ومن ثم تُبدي ناقلة كهربائية. وبشكل مشابه، البنية التي فيها عصابة ممتلئة جزئياً توافق فلزاً.

(d) من أجل تراكب عصابات الطاقة تملئ الإلكترونات المتاحة الحالات في كل العصابتين.

العصابات المسكونة عن العصابات الأعلى (الفارغة) بفجوة طاقة، E_g .

ويوضح **الشكلان** (2a-4) و(2b-4) هذه الحالة من أجل

- عازل تفوق فجواتها الطافية 5 eV

- وأنصاف نوافل فجواتها الطافية أقل من 5 eV ، على الترتيب.

في الحقيقة، ليس هناك **فرق** بين العصابات الطافية الممتلئة من أجل عازل ونصف ناقل، وإنما الفارق يكمن في الفجوة الطافية بين العصابة الطافية الممتلئة الأعلى والعصابة التالية الفارغة: فمن أجل أنصاف النوافل هذه الفجوة الطافية أقل بكثير منها من أجل العازل، كما يوضح **الشكلان** (2a-4) و(2b-4)؛ إذ أن هذه العصابة العلوية فارغة على الأقل في درجة الحرارة المنخفضة.

الحالة الثانية- العصابات العلوية مشغولة بالإلكترونات ولكن ليس بشكل كامل، كما يبدو في **الشكلين** (2c-4) و(4-4)، وهذه الحالة توافق فلزاً.

في الواقع، لكي يُبدي الإلكترون الواقع تحت تأثير حقل كهربائي ناقلة كهربائية يجب أن يتتسارع ويكتسب طاقة. هذا يعني أن على الإلكترون أن يكون قادراً على اكتساب كمية صغيرة من الطاقة وأن ينتقل إلى مستويات طاقة قريبة ولكن أعلى من المستوى الواقع فيه؛

- فإذا كانت كل مستويات الطاقة هذه (العصابة ككل) مشغولةً، فلا يستطيع الإلكترون المساهمة في عمليات الناقلة، وهذه هي حالة عازلٍ.
- وخلافاً لذلك، إذا لم تكن العصابة الطاقية ممتلئة بشكل كامل وتوجد مستويات طاقة فارغة متاحة للإلكترونات فتستطيع الإلكترونات الانتقال إلى المستويات الأعلى تحت تأثير حقل كهربائي وتكتسب طاقةً في عملية موافقةٍ لناقلة كهربائية نوعية، وهذه هي حالة معدنٍ.
- تشمل أنصاف الناقل عناصر من الجزء الأوسط للجدول الدوري لمنديف - الأعمدة من II إلى VI، كما يظهر في **الجدول** (1-4).

→ يقع في مركز **الجدول** (1-4) السيلكون، Si، والذي يُعد العمود الفقري لمواد الإلكترونيات الحديثة.

→ يؤدي السيلكون دوراً محورياً في الإلكترونيات على غرار الفولاذ الذي يؤدي دوراً مسيطراً في علم التعدين Metallurgy حيث يقع تحت Si الجermanium، Ge.

→ نادراً ما يستعمل Ge لوحده في الوقت الراهن، ولكن خلائط Si-Ge تؤدي دوراً مهماً متزايداً في تكنولوجيا الإلكترونيات الحديثة.

→ إلى جانب المواد العنصرية تستعمل الإلكترونيات المعاصرة أيضاً مركبات من عناصر المجموعتين III و V، وعناصر المجموعتين II و VI، فضلاً عن بعض المركبات الأكثر تعقيداً.

تسمى هذه المركبات **أنصاف نوافل مركبة** Compound Semiconductors.

→ يمكن تشكيل 25 مركباً III-V مختلفاً من جمع كل عنصر من المجموعة III مع العناصر N، و P، و As، و Sb، و Bi، من المجموعة V؛ إذ تُعد أنصاف نوافل زرنيخيد الغاليوم GaAs وكل أنصاف نوافل المركبات III-V الأكثر استعمالاً من أجل تصنيع ما يسمى تراكيب متغيرة Heterostructures.

يُصنَّع التركيب المتغير من مادتين مختلفتين بحدٍ وصلةٍ متغيرة Heterojunction بينهما.

يمكن استخدام مركبين أو أكثر لتشكيل خلائط Alloys وثمة مثال عام على ذلك؛ خليطة زرنيخيد

الغاليوم المنيوم، $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$ ، حيث

• نسبة موقع المجموعة III في البلورة المشغولة بذرات الألミニوم Al،

• و $x-1$ نسبة موقع المجموعة III المشغولة بذرات الغاليوم Ga.

وبالتالي لدينا الآن، ليس 25 مركباً منفصلاً وحسب، بل مجال مستمر من المواد أيضاً.

Group II	Group III	Group IV	Group V	Group VI	الجدول (1-4): القسم
Be	B	C	N	O	المركري من الجدول
Mg	Al	Si	P	S	الدوري للعناصر
Zn	Ga	Ge	As	Se	
Cd	In	Sn	Sb	Te	
Hg	Tl	Pb	Bi	Po	

3-4 الشبكات البلورية والترابط في البلورات: Crystal Lattice: Bonding in Crystals

نبدأ هذه الفقرة بتعريف البلورات؛

البلورة هي جسم صلب تُوزع الذرات فيه وفق ترتيب دوري محدد. وهذا يعني أنه يمكن إدخال ترتيب أساسي Basic Arrangement للذرات يتكرر في كامل الجسم. بتعبير آخر، توصف البلورة بنية داخلية على درجة عالية من الدورية. ليست كل الأجسام الصلبة متبلورة حيث يعرض **الشكل** (3-4)، بغض المقارنة،

- جسماً صلباً متبلوراً (a), *Crystal*

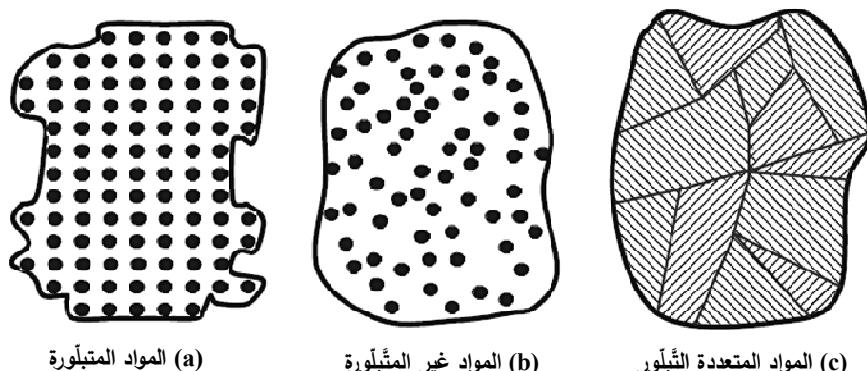
وجسماً صلباً من دون أي دورية (يسمى جسماً صلباً أمورفياً - غير متبلور) (b), *Amorphous*

وجسماً صلباً فيه مناطق صغيرة فقط مؤلفة من مواد أحادية التبلور Single-Crystal Material (يسمى جسماً صلباً متعدد التبلور *Polycrystalline*) (c).

وكما هو متوقع، يمكن أن تكون المواد المتبلورة المواد الأكثر كمالاً والأكثر قابلية للضبط. ولكن قبل الشروع في دراسة التوزّعات الدورية Periodic Arrangements للذرات في البلورات سنناقش أنواعاً مختلفة من الترابط فيها.

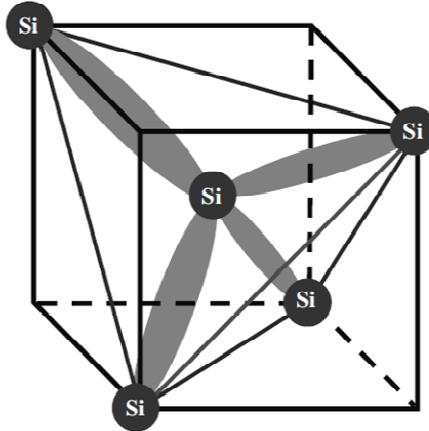
البلورات الأيونية :Ionic Crystals

تُحضر البلورات الأيونية من أيونات موجبة وأخرى سالبة. وتتتج الرابطة الأيونية بصورة رئيسة من التفاعل الكهرباسكين التجاذبي المتبادل لأيونات متجاوحة بشحنات متعاكسة. يوجد أيضاً تفاعل تدافي (تنافري) متبادل مع مجاورات أخرى من نفس الشحنة. فالتجاذب والتنافر يؤديان معاً إلى توازن قوى **والذي** **بدوره يجعل الذرات** تقع في موقع توازن مستقرة في هكذا بلورة أيونية. وبالنسبة للتوزع الإلكتروني في بلورة، فإنه يوافق طبقة إلكترونية خارجية مغلقة (أي ممتلئة بشكل كامل). وثمة مثال جيد على البلورة الأيونية؛ بلورة ملح الطعام NaCl. **تمثل** ذرات الصوديوم Na، وذرات الكلور Cl، المعتمدة التوزع

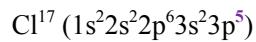
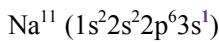


الشكل (4-3): تمثل ثلاثة أنواع من الأجسام الصلبة: (a) المواد المتبلورة المنتظمة و (b) المواد غير المتبلورة و (c) المواد المتعددة التبلور

الإلكتروني:



الشكل (4-4): أربعة مدارات رابطة هجينة- sp^3 في بلورة سيلكون.



وهذا يعني أن ذرة الصوديوم Na تملك إلكترونًا تكافؤياً واحداً فقط، في حين لا بد من إلكترون واحد لاكتمال الطبقة الخارجية في ذرة الكلور Cl. وهذا بدوره يعني أن التشكيلة الإلكترونية المستقرة تحدث عندما تمنح ذرة Na إلكترونًا تكافؤياً واحداً إلى ذرة Cl حيث تُصبح كل منهما أيوناً بشحنة مختلفة؛ ويمتلك عندها الزوج المؤلف من أيون موجب وآخر سالب تشكيلةً إلكترونيةً بطبقةٍ خارجيةٍ مغلقةً (بشكل مشابه للغازات الخاملة؛ مثل الهليوم، He، والنيون، Ne).

بالطبع، الطبقات الداخلية للذرتين Na و Cl ممتلئة بشكل كامل قبل وبعد ترابطهما. وبشكل عام، ثمة نزعة من أجل كل العناصر ذات الطبقات المغلقة تقربياً نحو تشكيل روابط أيونية ومن ثم بلورات أيونية. وهذه البلورات تكون عادةً عازل للكهرباء.

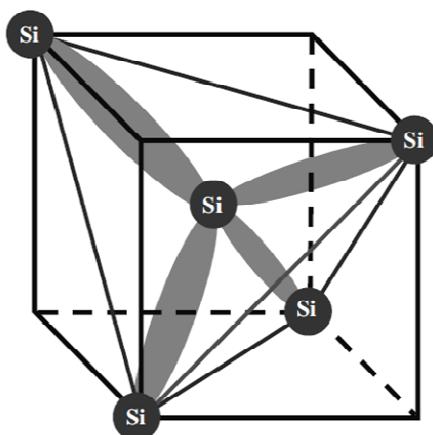
البلورات التشاركية (التساهمية) : Covalent Crystals

الترابط التشاركي هو ترابط نموذجي من أجل ذرات بمستوى اشغالٍ منخفضٍ للطبقة الخارجية. وبلورة Si توضح هذا النوع من الترابط. إذ يمكن تمثيل التوزع الإلكتروني للسيلكون بليّ Core يضاف إليه الإلكترونات الخارجية (الليّ مؤلف من نواة Si والإلكترونات الداخلية المحيطة بها)، أي وفق الشكل $\text{Core}+3s^2 3p^2$.

- ولاكمال الطبقة الخارجية $3s^2 3p^2$ تشكّل ذرة Si في بلورة السيلكون أربع روابط مع أربع ذرات سيلكون المجاورة لها مباشرةً.

- إن التناظر في المدارات الهرجينة sp^3 يفرض على هذه الذرات المجاورة أن تقع في أركان رباعي وجوه¹ Tetrahedron، كما يوضح الشكل (4-4).

¹ هو مجسم متعدد الوجوه له أربعة وجوه مثلثية وهو منتظم أو غير منتظم، ويكون منتظمًا عندما تكون جميع وجوهه متساوية الأضلاع وجميع حروفه متساوية. فهو هرم مثلثي منتظم.



الشكل (4-4): أربعة مدارات رابطة هجينية- sp^3 في بلورة سيليكون.

- وعندما تشارك ذرة الـ Si المركبة وكل ذرة من ذرات Si المجاورة الأقرب إليها بـ إلكترونيين.
- وهذا ما يضمن تشكيل ما يسمى بالروابط (الكيميائية) التساهمية (تراكيب متاظرة من المدارات sp^3) في البلورة السيليكونية Si.
- ✓ تشكيل المدارات الأربع sp^3 الرابطة عصابة طاقة تكون ممتلئة تماماً بـ إلكترونات التكافؤ. تسمى هذه العصابة بـ عصابة التكافؤ.

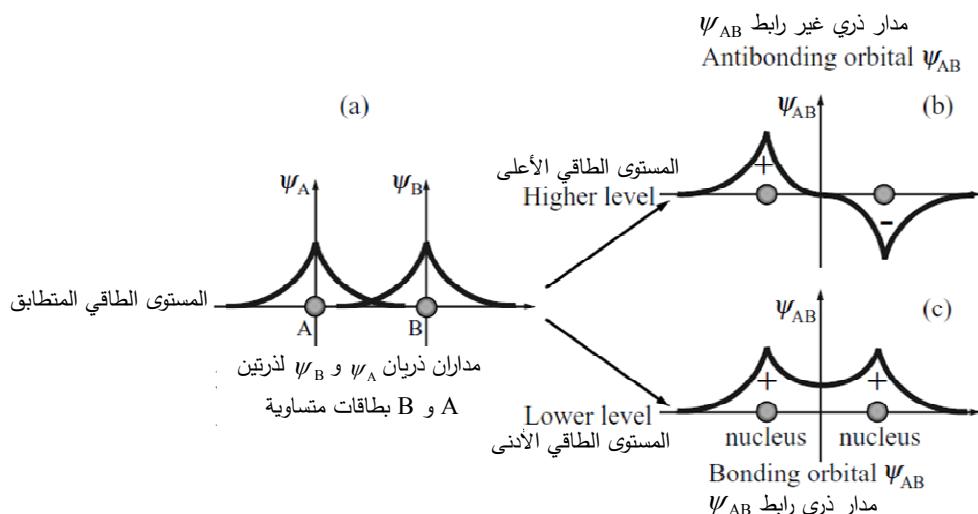
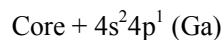
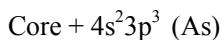
. Valence Band

- ✓ والتركيب اللامتناه للمدارات sp^3 ذي التداخل الهدام، كما في الشكل (17-3)،

تؤدي إلى حالات غير رابطة Anti-bonding States ومن ثم إلى عصابة الطاقة الفارغة الأولى. تسمى هذه الأخيرة بـ عصابة الناقلة Conduction Band للبلورة السيليكونية Si.

- ليس مفاجئاً أن رابطة تساهمية من هذا النوع تؤدي دوراً رئيساً من أجل Ge، الذي يُعد أيضاً من المجموعة IV في الجدول الدوري لمندلييف للعناصر.

في الواقع، إن كل نوعي الترابط الذري اللذان تمت مناقشتهما أعلاه يمكن أن يتواصلاً معاً في البلورة، في مركبات المجموعتين III-V على سبيل المثال: فعلياً، تأخذ التوزيعات الإلكترونية في Ga و As:



الشكل (17-3): تشكيل المدارات الذرية الرابطة وغير الرابطة (في حالة ذرتين).

عندما تتشكل بلورة GaAs تمنح ذرة الزرنيخ As إلكترون تكافؤ لذرة الغاليلوم Ga، مما يجعلهما **أيونات**. يُسهم التأثر (التفاعل المتبادل) الكولوني لهذه الأيونات في الترابط الأيوني في مركبات المجموعتين III-V. غير أن كل أيون الآن يمتلك أربعة إلكترونات فقط (إلكترون 2s والكترونان 2p)، لا تكفي **لملء** الطبقة الإلكترونية بشكل كامل. ولذلك، يذهب ما تبقى من الروابط إلى **تشكيل المدارات الهجينية**³; وهذه هي **المُساهمة التساهمية** في ترابط البلورة. يمكن أن نستنتج هنا أن المركبات III-V مواد ذات ترابط خليط؛ **تساهمي جزئياً وأيوني جزئياً**.

الفلزات :Metals

تتألف الفلزات؛ مثل Na، و K، و Ca، من أيونات موزعة في الفراغ بانتظام؛ إذ **تُسهم كل ذرة بإلكترونٍ في "بحرٍ" إلكتروني** تتغمس فيه الأيونات، وتكون الجملة ككل **متعدةً كهربائياً** ومستقرة. **تُسهم الإلكترونات في طاقة ترابط الفلزات بفعالية كبيرة**.

هناك آليات ترابط أخرى في الأجسام الصلبة؛ في البلورات الجزيئية وبلورات الغازات الخامدة. ولكن هذه البلورات تمتلك طاقات ارتباط صغيرة بمعنى أنّها **ليست مستقرة كفايةً** لكي تستعمل على نطاق واسع في الإلكترونيات؛ وبهدف المقارنة نعرض في **الجدول (2-4)** قيم طاقات ارتباط الذرة من أجل أنواع مختلفة من البلورات.

- يمكن أن نلاحظ أن البلورات الأيونية والتساهمية تمتلك عادةً طاقات ارتباط تقع في المجال ، $(1-10) \text{ eV}$
- في حين أن البلورات الجزيئية وبلورات الغازات النادرة تمتلك طاقات ارتباط ضعيفة تجعل منها جملًاً ضعيفة الترابط.
- تصف الفلزات بترتبط وسطي بين البلورات الأيونية والتساهمية وتلك الجزيئية والغازية. تُعد طاقة ارتباط البلورة وسيطاً مهمًا لكونها تحدد استقرارية البلورة، وعمرها Aging Time، وإمكانية تعريضها لعمليات معالجة مختلفة، الخ.

Type of crystal coupling	Crystal	Energy per atom (eV)
Ionic	NaCl	7.9
	LiF	10.4
Covalent	Diamond, C	7.4
	Si	3.7
Metallic	Ge	3.7
	Na	1.1
	Fe	4.1
Molecular and inert-gas crystals	Al	2.4
	CH ₄	0.1
	Ar	0.8

الجدول (2-4): طاقات ارتباط من أجل أنواع مختلفة من البلورات.

4-4 العصابات الطافية الإلكترونية :Electron Energy Bands

من المعلوم أنَّ البلورة تتتألف من نوى وإلكترونات. تجمع الإلكترونات التكافؤ حول كل النوى وتنوّع أن يكون ارتباطها بالذرات ضعيفاً نسبياً. وهذا ما يسمح بعد البلورة بمثابة جملة مؤلفة من جملتين جزئيتين مستقلتين نسبياً:

- الجملة الجزئية **الذرية** (الأيونية)
- والجملة الجزئية **الإلكترونية**.

سندرس في هذه الفقرة الجملة الجزئية الإلكترونية للبلورات. في الواقع، ثمة إلكترون في البلورة ينتقل في الكمون الكهركدي المكون من أيونات مشحونة إيجابياً وكل الإلكترونات الأخرى المشحونة سلبياً. يُنسب هذا الكمون أحياناً إلى ما يسمى **بالمكون البلوري Crystalline Potential**, $W(\vec{r})$. وسندرس حالات أحادية-الجسيم من أجل الإلكترونات في البلورة المثالية، ونقدم تصنيفًا لهذه الحالات، ونوجد شكلاً عاماً للتتابع الموجية والطاقات الموافقة لها.

الثقوب :The Holes

تكون بعض عصابات الطاقة، وفقاً للدراسة التي أجريت في هذه المحاضرة، مماثلة تماماً في حين تكون العصابات الأخرى فارغة تقريباً. وتوجد عصاباتان على درجة عالية من الأهمية **خدمان الغرض من دراستنا هنا**، هما:

- أعلى عصابة مماثلة بالإلكترونات وُتُسمى بعصابة التكافؤ $E_v(\vec{k})$ ، *Valence*
- وأدنى عصابة خالية منها وُتُسمى بعصابة الناقليّة $E_c(\vec{k})$ ، *Conduction*

تكمِّن إحدى طرائق الحصول على إلكترونٍ في عصابة الناقليّة في انتقال إلكترونٍ من عصابة التكافؤ إلى عصابة الناقليّة؛ إذن، من أجل تحليل عصابة التكافؤ من المفيد تبني مفهوم الثقب؛ كشبه-جسيم Quasi-particle جديد؛ إذ ننظر إلى الثقب على أنه فُقد إلكترونٍ من عصابة التكافؤ. يمكن عرض أشباه الجسيمات هذه ووصفها استناداً **لاعتبارات بسيطة**.

→ فإذا كانت عصابة التكافؤ مماثلة بالإلكترونات، فإن المتجه الموجي الكلي لكل الإلكترونات في

عصابة التكافؤ يساوي الصفر:

$$\vec{k}_v = \sum_i \vec{k}_i = 0, \quad (13-4)$$

حيث يأخذ المجموع بالحساب كل الحالات التكافؤية المشغولة.

→ **أَمَّا إذا افترضنا** أن أحد الإلكترونات، بمتجه موجي \vec{k}_e ، قد انتزع من عصابة التكافؤ؛ في هذه الحالة يُصبح المتجه الموجي الكلي لـإلكترونات التكافؤ من الشكل الآتي:

$$\vec{k}_v = \sum_i \vec{k}_i = -\vec{k}_e. \quad (14-4)$$

→ ومن جهة أخرى إزالة هذا الإلكترون تُطبّق أو تكافئ خلق ثقبٍ في عصابة التكافؤ.

- ومن ثم بمقدور المتجه الموجي في المعادلة (14-4) أن يُنسب إلى هذا الثقب: $\vec{k}_h = -\vec{k}_e$ ؛
 → وعندما تتناقص طاقة الإلكترونات التكافؤ بمقدار الحد $E_v(\vec{k}_e)$
 → ومن ثم، يمكن نسب الطاقة $E_h(\vec{k}_h) = -E_v(\vec{k}_e)$ إلى هذا الثقب أيضاً.
 → فإذا كانت **طاقة العصابة متناظرة**، أي $E_v(\vec{k}) = E_v(-\vec{k})$ ، فيمكننا كتابة علاقة طاقة الثقب الآتية:

$$E_h(\vec{k}_h) = -E_v(\vec{k}_e) = -E_v(-\vec{k}_e) = -E_v(\vec{k}_h). \quad (15-4)$$

بهذا الشكل، يمكننا **وصف الثقب بمتوجهٍ موجي**، \vec{k}_h ، وطاقةٍ $E_h(\vec{k}_h)$ ، **ودراسته كشبكة**- جسيم جديد خلقَ عند انتزاع الإلكترون من عصابة التكافؤ.

تزاد الطاقة **الإلكترونية**، $E_e(\vec{k})$ ، في عصابة **الناقلية** مع ازدياد المتجه الموجي، \vec{k} . وعلى العكس من ذلك، تتناقص الطاقة **الإلكترونية**، $E_v(\vec{k})$ ، في عصابة **التكافؤ**، بجوار الطاقة **القصوى للعصابة**، لدى ازدياد المتجه الموجي، \vec{k} . ولكن، وفقاً للمعادلة (15-4)، تزداد الطاقة **الثقبية** بازدياد المتجه الموجي الثقبى، \vec{k}_h . هذا يعني أن الثقب يسلك سلوكاً مشابهاً لسلوك جسيم عادي، وبالتالي، يمكن إدخال سرعة الثقب، $v_h = \frac{\partial E_h(\vec{k}_h)}{\partial \vec{k}_h}$ ، في الدراسة، ثم تطبيق قانون نيوتن، الخ.

إن **غياب شحنة سالبة** في عصابة تكافؤ بسبب انتزاع الإلكترون منها، يسمح بوصف ثقب بـ **شحنة أولية موجية**؛ هذا يعني أن الثقوب تقل شحنة كهربائية موجية.

يجدر بالذكر أن التشابه بين الإلكترونات والثقوب ليس كاملاً: فالثقوب تتوافر **فقط** كأشبه- جسيمات في **البلورة** في حين تتوافر الإلكترونات في **أوساطٍ فيزيائية أخرى** أيضاً، إلى جانب وجودها في الخلاء.

تناول البلورات وخصائص الأطياف الإلكترونية:

Symmetry of Crystals and properties of Electron Spectra

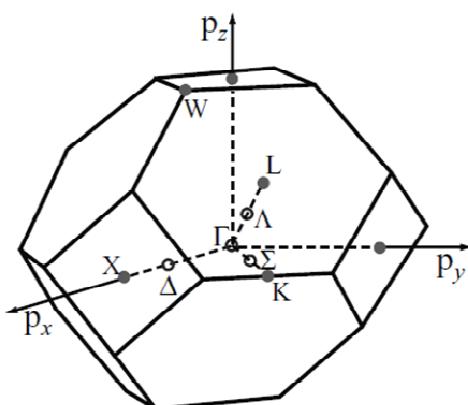
تُعد علاقات تبدد الطاقة، $E_\alpha(\vec{k})$ ، **عادية** معقدة جداً ويمكن الحصول عليها فقط عددياً في سياق طرائق تقريرية. ومن حسن الحظ أن منطقة بريلوان تمتلك **تناولاً** يعكس **مباشرة التناظر في وحدة الخلية للبلورة في فضاء الإحداثيات**.

- فإذا عادت بلورة ما إلى نفسها بفضل تحويلات على شكل دورانات محددة حول المحاور البلورية وانعكاسات مرآتية، فإن الحديث يدور عن **التناول النقطي** للاحتجاهات في البلورة.
- يولّد هذا التناظر في منطقة بريلوان بضعة نقاط بدرجة تناظر عاليةٍ بالنسبة للتحويلات في هذه المنطقة في فضاء **الشبكة المقلوبة** - \bar{k} .
- وتنطبق **دائماً** النهايات الحدية لعلاقات تبدد الطاقة $E_\alpha(\vec{k})$ مع هذه النقاط عالية- التناظر. إذ تسمح هذه الحقيقة، على وجه الخصوص، بتبسيط مسألة الحصول على أطياف إلكترونية وحل هذه المسألة.

- حيث يمكن تقریب الأطیاف الإلکترونیة، بجوار النهایات الحدیة، بمنشور التابع $E_\alpha(\vec{k})$ في متواالیة بالنسبة للانحرافات عن النقاط التناظریة. ويمكن توصیف منشور ما ببضعة ثوابت تعریف

الجدول (4-3): نقاط التناظر في أنصاف نواقل المجموعة IV والمرکبات III-V.

Symmetry point	Position of extremum in k-space	موقع النهاية الحدیة في الفراغ k-space	نقطة التناظر	درجة التحلل Degeneracy
Γ	0			1
L	$\pm(\pi/a)[111], \pm(\pi/a)[\bar{1}\bar{1}1], \pm(\pi/a)[1\bar{1}\bar{1}], \pm(\pi/a)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$			4
Δ	$\pm\gamma(2\pi/a)[100], \pm\gamma(2\pi/a)[010], \pm\gamma(2\pi/a)[001], \gamma < 1$			6
X	$\pm(2\pi/a)[100], \pm(2\pi/a)[010], \pm(2\pi/a)[001]$			3



الشكل (4-4): منطقة بربيلون الأولى لبلورات مكعبية تظهر فيها النقاط Γ و L و X عالية التناظر.

مقلوب تنسور الكتلة الفعالة:

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \begin{pmatrix} m_{xx}^{-1} & m_{xy}^{-1} & m_{xz}^{-1} \\ m_{yx}^{-1} & m_{yy}^{-1} & m_{yz}^{-1} \\ m_{zx}^{-1} & m_{zy}^{-1} & m_{zz}^{-1} \end{pmatrix}, \quad (16-4)$$

حيث يرمز i و j للإحداثيات x و y و z .

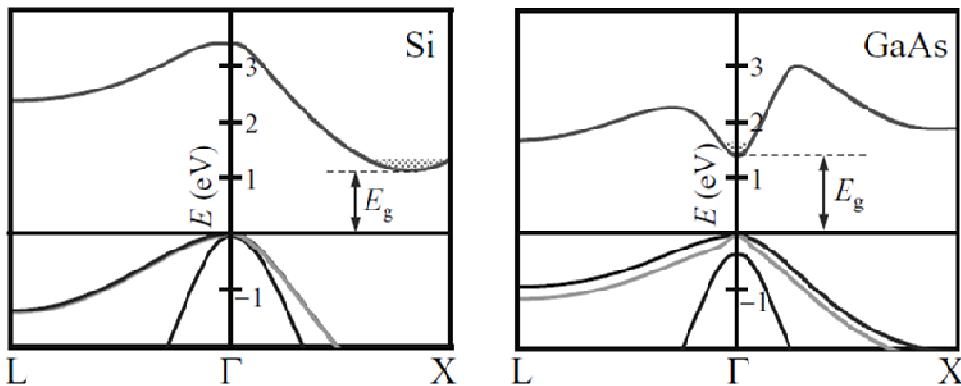
إذن، بفضل التناظر البلوري تختزل مسألة إيجاد الطيف الطاقي الإلكتروني $E_\alpha(\vec{k})$ بالخطوات الآتية:

(a) تحديد النقاط \vec{k} عالية-التناول لمنطقة بربيلون؛

(b) حساب المواقع الطافية للنهایات الحدیة؛

(c) تحلیل الكتل الفعالة أو المتحوّلات الأخرى لمنشور $E_\alpha(\vec{k})$ بجوار النهایات الحدیة.

إن بنية منطقة بربيلون وتناولها من أجل بلورات مكعبية من أنصاف نواقل المجموعة IV والمرکبات III-V مشابهة جداً. يُظهر الشكل (4-4) منطقة بربيلون لهذه المواد نصف الناقلة حيث تحوي النقاط



الشكل (4-10): بنى عصابات الطاقة للسيلكون Si (عرض الفجوة الطاقية 1.12 eV)
وزرنيخيد الغاليم GaAs (عرض الفجوة الطاقية 1.42 eV)

التتاظرية المجدولة في الجدول (3-4) أيضاً. يتضح من التناظر البلوري بضعة نقاط تمتلك نفس التناظر؛ بالفعل تعود هذه النقاط إلى نفسها عند تطبيق تحويلات تناظر دقيقة؛ إذ يشار إلى مثل هذا التحلل للنقاط التناظرية في الجدول (3-4): حيث تتصف النقاط Γ ، و X ، و L ، و Δ بأهمية كبيرة جداً. فهي تُعطي موقع النهايات الحدية للطاقة الإلكترونية في المركبات III-V، و Si، و Ge.

يوضح الشكل (4-10) بنى عصابات الطاقة من أجل Si و GaAs :

حيث يظهر فيه تبدلات الطاقة على امتداد اتجاهين متنازليين للمتجهات الموجية [111] (من Γ إلى L) و [100] (من Γ إلى X). ✓

إذ يؤخذ مبدأ حساب الطاقة، E ، في كل حالة صفرأً عند سقف أعلى عصابة تكافؤ تتوضع عند نقطة التناظر Γ من أجل كلتا هاتين المادتين Si و GaAs، الشكل (4-10).

بما أن الإلكترونات تسعى لأن تكون بجوار النهايات الدنيا للطاقة، فيمكن عدّها متوضعةً في المناطق المنقطة في الفضاء $-\vec{k}$ في الشكل (4-10).

يُنظر أحياناً إلى نقاط التناظر Γ ، و X ، و L ، و Δ في الفضاء $-\vec{k}$ على أنها قيعان طاقة Energy Valleys. تسمى المواد التي تتصف ببعض قيعان بأنصاف نوافل متعددة- القاع Many-Valley.

→ إذ يوجد من أجل المركبات III-V قاع واحد فقط حول النقطة $0 = \vec{k} = \Gamma$ (القاع Γ)

→ غير أنه في حالة Si، تتوافر ستة قيعان Δ تبعاً للتحلل الذي يطرأ على النقاط Δ ، راجع الجدول (3-4).

يجدر بالذكر أن نقاط تناظر أخرى أيضاً يمكن أن تؤدي دوراً ملحوظاً في عملياتٍ تحدث بعيداً عن التوازن.

تقصد بين سقف عصابة التكافؤ وقاع عصابة الناقلية فجوات طاقية E_g , Energy Bandgaps.

لنجل تحليل عصابات التكافؤ بعض الشيء **ونرى الآن على عصابات الناقلة**. تمتلك عصابات الناقلة تركيب مختلف من أجل مجموعات المواد المدروسة في هذه الفقرة. يكمن الفارق الرئيس في توضع أخفض النهايات الدنيا من أجل Si و Ge عند النقاط Δ و L، على الترتيب، في حين يوجد أخفض نهاية حدية؛ وهي واحدة فقط، عند النقطة Γ من أجل معظم المركبات III-V.

والفارق ببساطة ليس كمياً، وإنما في حقيقة الأمر كيماً، ويؤدي إلى سلسلة من النتائج المهمة المؤثرة في سلوك الإلكترونات.

ف كما **وجدنا سابقاً**، **بمقدورنا** نشر منحنيات التبدد الإلكتروني $E_\alpha(\vec{k})$ في النقاط Γ ، و Δ ، و X، و L في متوازية بالنسبة لانحرافات عن النهايات الدنيا \vec{k}_β :

$$E_\alpha(k) = E(k_\beta) + \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar^2}{m_\beta^*} \right)_{ij} (k_i - k_{i,\beta})(k_j - k_{j,\beta}). \quad (17-4)$$

→ لدينا أبسط حالة هنا من أجل النقطة Γ ؛ حيث تكون الكتلة الفعالة متماثلة المناحي، m^* :

$$\left(\frac{1}{m_\Gamma^*} \right)_{ij} = \frac{1}{m^*} \delta_{ij}. \quad (18-4)$$

→ ومن أجل النقاط Δ ، و X، و L، أي القيعان Δ ، و X، و L يمتلك مقلوب تتسرّع الكتلة الفعالة مركبتين مستقلتين فقط توافقان الكتلتين الطولانية، m_t ، والعرضانية، m_ℓ .

فعلى سبيل المثال: في حالة بلورة Si من أجل جملة إحداثيات يقع فيها المحور z على المحور الذي يقع عليه القاع Δ المدروس، والمحوران الآخرين عموديان على المحور الأول يمكننا أن نحصل على

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \begin{pmatrix} m_t^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & m_t^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & m_\ell^{-1} \end{pmatrix}, \quad (19-4)$$

حيث m_t و m_ℓ الكتلتان الفعالتان الطولانية والعرضانية، على الترتيب.

يعرض الجدول (4-4) ثوابت **عصابات** الطاقة من أجل أنصاف نوافل المجموعة IV؛ Si و Ge:

يُشير التحلل المعطى في الجدول (4-4) إلى وجود

✓ ستة قيعان طاقة متكافئة من أجل Si.

✓ وأربعة قيعان طاقة متكافئة من أجل Ge.

وفقاً للشكل (9-4) تقع النقاط L عند حواجز منطقة بريلوان، أي يقع فقط نصف كل قاع طاقة داخل منطقة بريلوان الأولى. وهذا ما **خفض** العدد الفعلي للقيعان إلى أربعة في Ge.

يعرض الجدول (4-4) أيضاً الفجوات الطاقية، E_g ، والكتل الفعالة الإلكترونية الطولانية، m_t ، والعرضانية، m_i .

تحت في المركبات III-V حالات مختلفة من أجل مواد مختلفة:

✓ بعض هذه المركبات هي بلورات بفجوة طاقية مباشرة *Direct* تسمى بلورات مباشرة؛

✓ وبعضها الآخر بفجوة طاقية غير مباشرة *Indirect* تسمى بلورات غير مباشرة؛

✓ وبالتالي يمكن إيجاد حد عصابة الناقلية من أجل عصابات الناقليّة لهذه المواد عند النقطة Γ ، أو النقطة L ، أو النقطة X ؛ إذ يعرض الجدول (5-4) متحولات عصابات الطاقة من أجل ثلات

مجموعات من المركبات III-V؛ كما يشير إلى الطبيعة المباشرة أو غير المباشرة لهذه المركبات.

لندرس الآن عصابات التكافؤ: تُعدّ بني هذه العصابات أكثر تعقيداً من بني عصابات الناقليّة.

→ فمن أجل أنصاف نوافل المجموعة IV والمركبات III-V تملك عصابات التكافؤ عند النقطة $k=0$ انتظاماً عالياً، أي توجد بضعة عصابات تكافؤ لها نفس الطاقة عند هذه النقطة.

	InAs	GaAs	AlAs	
Type of gap	Direct	Direct	Indirect	الجدول (5-4): ثوابت
Lowest minima	Γ point	Γ point	X points	العصابات الطاقية من أجل
E_g (eV)	0.354	1.42	2.16	المركبات III-V في عائلة
Electrons				.As
m^*/m_0	0.025	0.067	0.124	
Holes				
m_{hh}/m_0	0.41	0.50	0.50	
m_{lh}/m_0	0.26	0.07	0.26	
Δ_{so} (eV)	0.38	0.34	0.28	

الجدول (4-4): ثوابت العصابات الطاقية من أجل Si و Ge.

Group IV	Si	Ge
Type of bandgap	Indirect	Indirect
Lowest minima	Δ points	L points
Degeneracy	6	4
E_g (eV)	1.12	0.664
Electrons		
m_l/m_0	0.98	1.64
m_t/m_0	0.19	0.082
Holes		
m_{hh}/m_0	0.50	0.44
m_{lh}/m_0	0.16	0.28
Δ_{so} (eV)	0.044	0.29

→ إذ يحدث هذا الانطباق لأن هذه

العصابات تنبثق من ارتباط المدارات

الثالث p للذرات المؤلفة للبلورات.

→ إذن، إذا أهمل التأثير بين سبين

الإلكترونات وحركتها المدارية (أي ما

يسمى التأثير سبين - مدار Spin-Orbit

Interaction)، فيمكن الحصول على

ثلاث عصابات تكافؤ منطقية؛ كل واحدة

منها ثنائية الانطباق أيضاً بسبب سبين

الإلكترون. في الواقع، يُسبب التأثير

(السيوني - المداري) انشطار هذه الحالات سدايسية الانطباق؛ فهي تتشطر عند النقطة $0 = \vec{k}$ إلى

✓ أربعة حالات بدرجة انطباق 4

✓ وحالتين بدرجة انطباق 2،

والشكل (10-4) يعرض هذه الانشطارات Δ_{so} عند النقطة $0 = \vec{k}$. ينظر عادةً إلى عصابة التكافؤ **الأخفض** على أنها عصابة تكافؤ - غير منشطة *Split-off Valence Band*. إذ يؤدي التأثير (السيوني - المداري)، عند نقطة \vec{k} محدودة، إلى انشطارٍ لاحقٍ للعصابة العلوية إلى فرعٍ عصابة:

- عصابات الثقب - الثقيل

- عصابات الثقب - الخفيف

والوسطاء التي تصف هذه العصابات هي الكتلتان؛ m_{hh} من أجل الثقب - الثقيل و m_{lh} الثقب - الخفيف، والجدولان (4-4) و (4-5) يعرضان الكتل الفعالة لهذين الثقبين، فضلاً عن المسافة الطافية حتى العصابة اللامنشطة، Δ_{so} ، من أجل Si، و Ge، وبعض المركبات III-V.

يجدر بالذكر أنه وبصرف النظر عن التعقيد النسبي لشكل العصابات الطافية إلا أن توصيف الخصائص الإلكترونية بدلاله الإلكترونات وأشباه - الجسيمات الثقبية، باستخدام بضعة تابعيات ($E_\alpha(\vec{k})$) يبقى أسهل بكثير من التعامل مع عدد هائل من الإلكترونات التكافؤ في البلورة ($\sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$).

أنصاف النواقل ذات الفجوة الطافية المباشرة وغير المباشرة

Direct-Bandgap and Indirect-Bandgap Semiconductors

يرتبط أحد أهم الاستنتاجات التي يمكن الحصول عليها من فكرة عصابات الطاقة الموصوفة أعلاه بالخصائص الضوئية للبلورات.

لقد وجدها في **مقرر الفيزياء الكمية**، استناداً إلى أفكار ماكس بلانك Max Planck وألبرت أينشتاين Albert Einstein، أنه يمكن النظر إلى الإشعاع الكهرطيسي (الضوء) على أنه تدفق من الفوتونات بقيمة محددة للطاقة والاندفاع؛ ثُمّطى **بالمعادلتين** $E = \hbar\omega$ ، و $\hbar\vec{q} = \vec{p}$. إذ يمكن تفسير امتصاص الضوء وإصداره؛ كامتصاص وإصدار **دقات** "Portions" متقطعة "Discrete Portions" من الضوء أو؛ كفوتونات بطاقة وإندفاع معينتين. لنطبق هذه النتائج على دراسة التأثيرات الضوئية - البلورية. فإذا امتص إلكترون فوتوناً بطاقة كافية أو أصدره، فيمكن الانتقال بين عصابتي الناقليه والتكافؤ. ومن أجل تردد محدد، ω ، يكون مثل هذا الانتقال ممكناً إذا تحقق **قانون انحفاظ الطاقة والاندفاع**:

$$E_c(\vec{k}_1) - E_v(\vec{k}_2) = \hbar\omega,$$

$$|\vec{k}_1 - \vec{k}_2| = \pm \vec{q},$$

حيث \vec{k}_1 و \vec{k}_2 المتجهات الموجية للإلكترونات المشاركة في الانتقال الفوتوني؛ و \vec{q} المتجه الموجي الفوتوني ووضعه الإشارة $+(-)$ أمام الطرف الأيمن في المعادلة الثانية للدلالة على إصدار (امتصاص) فوتوني. الأطوال الموجية التي تم تقاديرها على امتداد كامل المجال الطيفي الضوئي (من الضوء تحت

الأحمر حتى فوق البنفسجي) أكبر بكثير من أطوال موجة دوبروي. وبدورها المتجهات الموجية الفوتونية

$$q = 2\pi/\lambda \quad ; \quad |\vec{k}_1|, |\vec{k}_2| >> |\vec{q}|$$

إذ تختصر هذه الخاصية المعادلين المذكورتين أعلاه إلى الشكل الآتي:

$$E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) = \hbar\omega \quad \text{و} \quad \vec{k}_1 \approx \vec{k}_2 = \vec{k}$$

- بتعبير آخر، تحتفظ عملياً الإلكترونات المنتقلة ضوئياً بين عصابتي الناقلة والتكافؤ في شروط امتصاص الضوء وإصداره بمتجهاً الموجية؛ ومن ثم يتغير المتوجه الموجي الإلكتروني بشكل طفيف جداً. يمكن تفسير عمليات تأثر الضوء - بلورة، في مخطط طاقة مشابه للمخطط الذي يوضحه الشكل (10-4)، بمثابة انتقالات إلكترونية شاقولية *Vertical* بين العصابات الطاقية.
- ثمة استنتاج آخر يرشح من هذا التحليل، يمكن في أن الانتقالات الفوتونية بين العصابات الطاقية ممكنة فقط عندما يكون الضوء بكمات طاقة *Quanta Energy* تقوق الفجوة الطاقية،

$$\hbar\omega \geq E_g$$

- يفترض هذا الاستنتاج أن بلورة نصف ناقلة نقية شفافة ضوئياً من أجل الضوء الذي يحمل طاقة تحقق الشرط

$$\hbar\omega < E_g \quad (\lambda > 2\pi c\hbar / E_g)$$

حيث c سرعة انتشار الضوء في الخلاء.

- وفي هذا السياق، يُعد المجال الطيفي الواقع بجوار حد امتصاص/إصدار الضوء مهمًا للغاية من أجل بعض تطبيقات الإلكترونات الضوئية.
- يمكننا أن نرى من دمج هذا التحليل مع بنى العصابات الطاقية الموصوفة سابقاً من أجل مواد مختلفة أن الانتقالات الفوتونية المتحرّضة ضوئياً بطاقة قريبة من الفجوة الطاقية ممكنة في أنصاف النواقل التي من أجلها تملك عصابتا الناقلة والتكافؤ نهايتين دنيا وقصوى، على الترتيب، عند نفس النقطة Γ . فعلى سبيل المثال:

✓ يمكن أن ينتقل إلكترون من عصابة التكافؤ إلى عصابة الناقلة مباشرةً من دون أن يتغير اندفاعه؛ تسمى البلورات من هذا النوع أنصاف نواقل ذات فجوة طاقية مباشرة.

✓ وخلافاً لذلك، لكي ينتقل إلكترون من عصابة التكافؤ إلى عصابة الناقلة في Si و Ge لا يكفي إضافة كمية من الطاقة - أكبر من الفارق الطaci الأدنى بين عصابتي الناقلة والتكافؤ - لتهيج إلكترون، وإنما لا بد من أن تغيير اندفاعه أيضاً بكمية كبيرة (يمكن مقارنته مع تلك الكمية في منطقة بريلوان). يسمى نصف ناقل كهذا بنصف ناقل ذي فجوة طاقية غير مباشرة.

تلخص هذه الفقرة إلى أن بنية العصابات الطاقية لنصف ناقل تحدد كلاً من خصائصه الكهربائية وخصائصه الضوئية. إذن، ضبط الإلكترونات باستعمال الضوء، أي التحكم بالوظائف الإلكترونية - الضوئية لنصف الناقل، يكون أسهل من أجل نصف ناقل بفجوة طاقية مباشرة؛ مثل GaAs. وعلى العكس

من ذلك، السيلكون ومواد المجموعة IV الأخرى نسبياً **ليست نشطة ضوئياً** (بشكله الحجمي طبعاً). غير أن الوضع يختلف في تركيب Si و SiGe على المستوى النانومترى، حيث قانون انحفاظ الاندفاعة لم يعد يُراعى **بشكلٍ صارمٍ**.

بنيات عصابات الطاقة لخلائط نصف ناقلة :Band-structures of Semiconductor Alloys

❖ لقد أكدنا هنا وفي مقرر فيزياء الحالة الصلبة (2) على أن بنية العصابة الطاقية **لنصف ناقل معين هي التي تحدد خصائصه الكهربائية والضوئية؛ فبني عصابات الطاقة الثابتة** وغير القابلة للتعديل من أجل **بلورات** نصف ناقلة متوافرة بشكل طبيعي؛ مثل Si و Ge الأحادي - الذرة و GaAs ثائي - الذرة **تحدد من تطبيقاتها.**

❖ ولكن ثمة حلٌ لهذه المشكلة؛ فأحد الأساليب النافعة **لتغيير بنية عصابات الطاقة** يعتمد على خلط مادتين نصف ناقلتين أو أكثر؛ فعلى الرغم من أن الخليطة لا تمتلك انتظاماً في توزع الذرات المكونة لها بصورة دائمة، إلا أن التكنولوجيا المعاصرة **تسهل ضبط عدم الانتظام Disorder** هذا **جزئياً** وتُنتج بلورات على درجة عالية من الجودة.

يمكن تقسيم خصائص مثل هذه المواد **من خلال استعمال** بلورات دورية مثالية تقريباً.
لندرس خليطةً مؤلفةً من مركّبين:

- A بنسبة جزئية x
- و B بنسبة جزئية $1-x$.

إذا كان **المركّان** A و B **بمثابة شبكتين** بلوريتين متشابهتين فيمكن أن نتوقع أن تمتلك الخليطة A_xB_{1-x} البنية البلورية ذاتها بثبات شبكة بلورية، a_c ، يُحسب من **تركيب ثابت الشبكة البلورية للمادتين A، a_A ، و B، a_B ؛ وأبسط تركيب خطّي يحقق ذلك يعطي المعادلة (قانون فيغارد Vegard's Law) الآتية:**

$$a_c = a_A x + a_B (1 - x). \quad (20-4)$$

وعندها يمكن الاعتماد على التحليل الذي يأخذ بالحسبان تناظر البلورات ليشمل هذه الأنواع من الخلائط:

❖ **فمن أجل الخلائط SiGe والمركبات III-V** يقودنا ذلك إلى خصائص التناظر للعصابات الطاقية التي جرت دراستها سابقاً.

❖ **فطالما أن بنى العصابات الطاقية متشابهة** **فيكتنا توصيف وسطاء** محددة للخليطة **كتوابع** للنسبة الجزئية x .

يسمى هذا التقرّيب عادةً **تقريب البلورة - الافتراضية Virtual-Crystal Approximation**.

❖ فعلى سبيل المثال: يمكن تمثيل الفجوة الطاقية لخليطة بالمساواة ($E_g^{\text{alloy}} = E_g(x)$). تُعطى مثل هذه التابعيات التقرّيبية في الجدول (4-6) من أجل المركبات V-III؛ فهي **توافق الفجوات الطاقية**، E_g ، **عند النقاط** Γ .

حالما يتغير تركيب الخليطة تتغير البنية الداخلية للعصابات الطاقية بشكل كبير؛ فعلى سبيل المثال: في حالة خليطة مؤلفة من $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$ **يُستبدل أخفض نهاية دنيا طاقية لعصابة الناقلة لزرينيخيد الغاليلوم GaAs في النقطة Γ بستة نهايات دنيا في زرينيخيد الألمنيوم AlAs في النقطة X** عند

ازدياد قيمة x ، في الواقع، بجوار $0.4 \approx x$ تتحول الخليطة من مادة بفجوة طاقة **مباشرة** إلى مادة بفجوة طاقة **غير مباشرة**: يوضح الجدول (7-4) تابعيات الكتل الفعالة للمتغير x من أجل نهايات دنيا طاقية إلكترونية مختلفة، وأيضاً من أجل ثقوب ثقيلة وخفيفة، وذلك من أجل $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$. إذن، من الواضح، أن ثمة إمكانية لتصنيع مواد مختلفة بجودة عالية تضمن أدوات رائعة لتعديل الخصائص الأساسية للمواد.

الجدول (7-4): الكتل الفعالة من أجل الخليطة $\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$

Type of minimum	Effective mass, m_{α}^*/m_0
Γ point	$0.067 + 0.083x$
X minima	$0.32 - 0.06x$
L minima	$0.11 + 0.03x$
Heavy hole	$0.62 + 0.14x$
Light hole	$0.087 + 0.063x$

الجدول (4-6): الفجوات الطاقية من أجل الخلائط-V III.

Alloy	E_g (eV)
$\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{As}$	$1.42 + 1.247x$
$\text{Al}_x \text{In}_{1-x} \text{As}$	$0.360 + 2.012x + 0.698x^2$
$\text{Ga}_x \text{In}_{1-x} \text{As}$	$0.360 + 1.064x$
$\text{Ga}_x \text{In}_{1-x} \text{Sb}$	$0.172 + 0.139x + 0.415x^2$
$\text{Al}_x \text{Ga}_{1-x} \text{Sb}$	$0.726 + 1.129x + 0.368x^2$
$\text{Al}_x \text{In}_{1-x} \text{Sb}$	$0.172 + 1.621x + 0.430x^2$

4-5 التراكيب المتغيرة نصف الناقلة Semiconductor Heterostructures

أصبح تعديل خصائص المواد والتحكم بهذه في المستقبل ممكناً من خلال استعمال تراكيب متغيرة؛ والتراكيب المتغيرة هي تراكيب بسطحين فاصلين حادين *Abrupt Interfaces* مختلفين أو أكثر يقعان عند الحدود بين المناطق المختلفة للمواد. من الممكن بمساعدة تقنيات إنشاء المواد الحديثة إنشاء تراكيب بمناطق انتقالية بين المواد المجاورة تبلغ سمكها فقط طبقة واحدة أحادية- الذرة *Monolayer* أو طبقتين أحاديتي- الذرة.

مجانبات العصابات الطاقية عند الوصلات المتغيرة Band Offsets at Heterojunctions

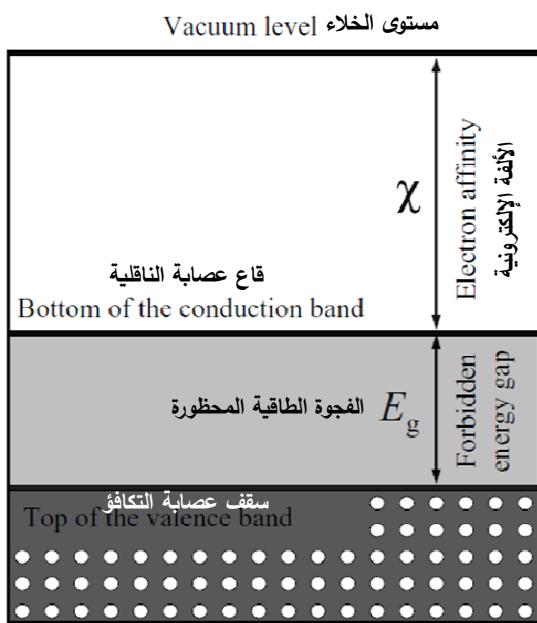
لدرس وصلةً بين مادتين نصف ناقلتين مختلفتين تُسبب

❖ **تغيراً فجائياً** Abrupt Change في الفجوة الطاقية

❖ **وتغيراً حاداً** في طاقات عصاباتي الناقلة والتكافؤ.

تُنتج هذه التغييرات الحادة انقطاعات (مجانبات Offsets) طاقية على هيئة "الدرجة Step".

لفهم الصفات المميزة الحديثة المبدئية التي نتجت من تغير طاقي حادٍ في بنية عصابة الطاقة علينا الابتعاد عن الطريقة التي قمنا بدراستها في الفقرة السابقة، حيث **قمنا عند دراستنا للعصابات الطاقية لأنصاف النواقل**، بتحليل التراكيب الطاقية بدلالة موقع نسبية للعصابات في أنصاف النواقل حيث لم تكون القيم المطلقة للطاقات **مهمة في هذه الطريقة** وأخذت بالحساب الموقع النسبي فقط للعصابات الطاقية. ولكن، إذا انضمت مادتان مختلفتان إلى بعضهما البعض، فإن القيم المطلقة للطاقات تُصبح مهمة جداً. توجد طريقة بسيطة، يمكننا من خلالها مقارنة العصابات الطاقية لمادتين مختلفتين:



الشكل (11-4): مخطط عصابة طاقية يوضح الألفة الإلكترونية وسوية الخلاء في بلورة.

لتدخل مستوى الخلاء للطاقة الإلكترونية الذي ينطبق مع طاقة إلكترون يقع "خارج" المادة. من الواضح، أنه يمكنأخذ مستوى الخلاء بحيث يكون له القيمة ذاتها من أجل أي مادة. بمقدورنا وصف موقع الطاقة المطلقة لقاع عصابة الناقلة بالنسبة لهذا المستوى، كما يوضح الشكل (11-4).

يسمي الفاصل الطaci بين قاع عصابة الناقلة ومستوى الخلاء، χ، الألفة الإلكترونية *Electron Affinity*. بتعبير آخر الألفة الإلكترونية هي الطاقة اللازم تقديمها لانزاع إلكترون من قاع عصابة الناقلة إلى خارج المادة، أي إلى ما يسمى **مستوى الخلاء**. بهذه الطريقة، إذا **علمنا** الألفات الإلكترونية من أجل مواد مختلفة، **فإننا سنعرف** قيم قيعان عصابات الناقلة بعضها بالنسبة لبعض.

❖ يمكننا بهذا التعريف للألفة الإلكترونية أن نحسب **مقدار الانقطاعية Discontinuity** في عصابة الناقلة عند وصلة متغيرة حادة لمادتين، A و B :

$$\Delta E_c = E_{c,B} - E_{c,A} = \chi_A - \chi_B , \quad (21-4)$$

حيث $\chi_{A,B}$ الألفتان الإلكترونيتان للمادتين A و B.

❖ وبصورة مشابهة يمكننا حساب الانقطاعية في عصابة التكافؤ من أجل الوصلة ذاتها:

$$\Delta E_v = E_{v,B} - E_{v,A} = \chi_B - \chi_A + \Delta E_g , \quad (22-4)$$

حيث $\Delta E_g = E_{g,B} - E_{g,A}$ الانقطاعية في الفجوة الطاقية من أجل الوصلة المتغيرة؛ و $E_{g,A}$ و $E_{g,B}$ الفجوتان الطاقيتان للمادتين A و B على الترتيب.

❖ إذن، إذا كانت هذه الطريقة البسيطة- قاعدة الألفة الإلكترونية- ممكنة التطبيق على زوج من مادتين نصف ناقلتين، **يمكننا حساب** **مجانبات العصابات الطاقية Band Offsets** (مقادير الانقطاعات الحاصلة في عصابات الطاقة عند السطوح الفاصلة) من أجل وصلة متغيرة مثالية.

❖ فضلاً عن ذلك، إذا خضعت ثلاثة مواد، A و B، و C، مثلاً، لهذه القاعدة، فإن الخاصية "التحويلية" الآتية تكون صالحة:

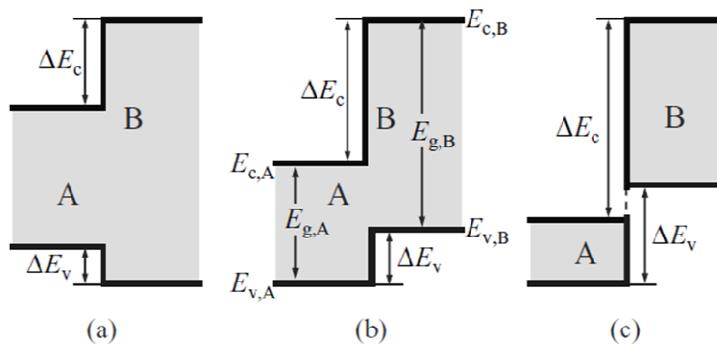
$$\Delta E_v(A/B) + \Delta E_v(B/C) + \Delta E_v(C/A) = 0,$$

حيث $\Delta E_v(A/B)$ انقطاعية عصابة التكافؤ عند السطح الفاصل A/B. إذن، من الممكن حساب مجانبات عصابات الطاقة من أجل وصلةٍ من الوصلات الثلاث إذا علمت المت حولات العائدة للوصلتين المتبقيتين.

- إن هذه القاعدة، ولو سوء الحظ، **تفشل** من أجل العديد من الأزواج نصف الناقلة؛
- **وأحد أسباب هذا الفشل يمكن في الطبيعة المتباعدة لروابط الكيميائية في المواد المت嫁ورة.**
- إذ أن تشكّل روابط كيميائية جديدة عند وصلةٍ **هذه**، يُسبب انتقال شحنة كهربائية عبرها ومن ثم إعادة بناء للعصابات الطافية، مما يؤدي لانهيار قاعدة الألفة الإلكترونية.
- وفي الوصلات المتغيرة الحقيقة يمكن للمجانبات الطافية أن تتعلق
 - ✓ ببنوعية السطح الفاصل،
 - ✓ وشروط الإنماء، الخ.

بضم القيم المختلفة للألفة الإلكترونية والفجوة الطافية نتوقع **ترافقاً للعصابات الطافية Energy Line-ups** المختلفة عند السطح الفاصل بين مادتين نصف ناقلتين، إذ يوضح الشكل (12-4) رسوماً خططيّةً لثلاثة أنواع ممكنة لانقطاعية العصابات الطافية:

- الترافق الأكثر شيوعاً هو من النوع التباعي "Straddling" ، كما يظهر في الشكل (12a-4)، حيث إشارة مجانية عصابة الناقلة تُخالف إشارة مجانية عصابة التكافؤ، ويقع أخفض الحالات الطافية لعصابة الناقلة في نفس الجزء من البنية حيث يقع أعلى الحالات الطافية لعصابة التكافؤ، وتُنسب هذه الحالة إلى ما يسمى بنية متغيرة من النوع-I؛ ومن أكثر جمل الوصلات المتغيرة دراسةً من هذا النوع هي الجملة؛ GaAs/Al_xGa_{1-x}As من أجل $x < 0.4$.
- يوضح الشكل (12b-4) مظهراً لبنيّة متغيرة حيث يقع قاع أخفض عصابة ناقلة في إحدى الجهات وسقف أعلى عصابة تكافؤ في الجهة الأخرى بتباعٍ طاقي بين الفجوتين الطافيتين عند الوصلة



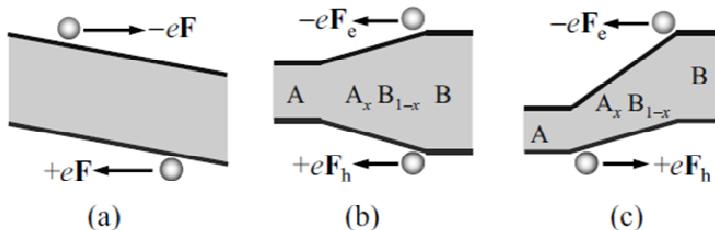
الشكل (12-4): ثلاثة أنواع من السطوح الفاصلة؛ النوع-I (a) والنوع-II (b) والترافق مقطوع الفجوة الطافية (c). تمت الإشارة إلى الفجوة الطافية للمادتين A و B في الشكل (b).

أصغر من أخفض الفجوتين الطاقيتين "الجميتيين" (أي في العمق). وهذه الحالة تمثل تركيباً متغيراً من النوع **الجف** (النوع-II). يُعد التركيب $\text{AlAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ من أجل $0.4 < x$ وبعض تركيبات $\text{Si}/\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ من هذا النوع.

يوضح الشكل (4-12c) ترافقاً ذي فجوة طاقية مقطوعة حيث يهبط في هذا الترافق قاع عصابة الناقلية، الواقع في إحدى الجهتين، إلى ما دون سقف عصابة التكافؤ الواقع في الجهة الأخرى. والتركيب يمثل هذا النوع من الترافق الطاقي بانقطاعٍ واضحٍ في الفجوة المحظورة عند السطح الفاصل من رتبة 150 meV .

أنصاف النواقل المتدرجة :Graded Semiconductors

أولاً- كثيراً ما تستعمل أنصاف نوافل متدرجةٍ عوضاً عن تركيب متغيرة فجائحة- حادة. وللوضيح هذه الفكرة ندرس في البداية قطعة متجانسة من نصف ناقل، كأن تكون سيلكون مطعم بانتظام، طبق بين



الشكل (4-13): (a) يؤدي تطبيق الحقل الكهربائي الخارجي، F ، إلى إمالة عصابة الناقلة والتكافؤ لنصف ناقل؛ إن القوتين $-eF$ و $+eF$ المؤثرتين في الإلكترون والثقب متساویتان بالقيمة ومتعاكساتان بالاتجاه.

(b) الاتجاه ذاته للقوتين $-eF$ و $+eF$ المؤثرتين في الإلكترون والثقب ناجم عن الحقل شبه الكهربائي في عصابة الناقلة، F_e ، وعصابة التكافؤ، F_h . (c) اتجاه القوتين $-eF$ و $+eF$ متعاكسان من أجل الإلكترونات والثقوب.

طرفیها حقل کهربائی.

وعندما يبدو مخطط عصابات الطاقة مشابهاً لذلك المخطط الذي يظهر في الشكل (13a-4) والذي يمثل ببساطة بخطين متوازيين مائلين Tilted يوافقان حديّ عصابتي الناقلة والتكافؤ.

→ الفاصل بين الخطين هو الفجوة الطاقية لنصف الناقل؛

→ يساوي ميل حدي العصابتين الطاقيتين حاصل ضرب الشحنة الأولية، e ، في شدة الحقل الكهربائي (\vec{F})

- ٥ عند وضع إلكترون أو ثقب في هذه البنية، فإن قوة $e\vec{F}$ - تؤثر في الإلكترون وأخرى $+e\vec{F}$ في الثقب؛ القوتان متساويان بالقيمة ومتعاكستان بالاتجاه.

ثانياً - ينشأ ميلاً حدّيّ عصابتي الناقلة والتكافؤ في حالة الانتقال المتدرج Graded Transition من مادة إلى أخرى. يوضح الشكلان (13b-4) و (13c-4) انتقالات متدرجة من نصف ناقل ضيق الفجوة

الطاافية إلى نصف ناقل واسع الفجوة الطاقية توافق الوصلات المتغيرة الفجائحة التي ظهرت في الشكلين (12a-4) و (12b-4) على الترتيب:

- يتضح من الشكلين (13b-4) و (13c-4)، في حالة تراكيب متغيرة متدرجة، وجود حقل كهربائي داخلي المنشأ Built-in Electric Field يؤثر في الإلكترونات والثقوب؛ يسمى مثل هذا الحقل **حقلًا شبه كهربائي Quasi-electric**.

إن الحقل شبه الكهربائي لا يتواجد في **البلورات المتجانسة**؛ وهذا هو السبب الذي يقف وراء إمكانية استخدام تراكيب متغيرة متدرجة من أجل تصنيع نباتات جديدة حيث يُطاب توافر حقل كهربائي داخلي المنشأ. ومن المواد المستخدمة في نباتات التراكيب المتغيرة المتدرجة ذكر $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ و $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ حيث تتغير x في اتجاه النمو. التراكيب المتدرجة والقوى شبه الكهربائية المرافقة لها تقدم درجة حرية جديدة من أجل مصمم النبيطة وتسمح له بالحصول على معاملات كان يستحيل تحصيلها باستخدام حقول كهربائية خارجية (أو حقيقة) فقط.

6-4 التوافق الشبكي والتراكيب شبه المتغيرة:

Lattice-Matched and Pseudomorphic Heterostructures

سندرس الآن بعض المسائل الرئيسية التي تنشأ لدى تصنيع تراكيب متغيرة. بشكل عام، يمكن إنشاء أي طبقة على أي مادة أخرى تقريباً، ولكن عملياً، جودة السطح الفاصل لمثل هذه التراكيب المنتمية اصطناعياً يمكن أن تتغير بشكل كبير. حتى لدى تصنيع تركيب من مادتين من نفس المجموعة أو من مركبات تتنمي إلى العائلة ذاتها، يمكن أن تختلف مواد التركيب المتغير المنتمي اصطناعياً كثيراً عن المواد الحجمية الموافقة، وقبل كل شيء **تتعلق جودة المواد بجوار السطوح الفاصلة المتغيرة بنسبة ثابت الشبكة البلورية لكلا المادتين**.

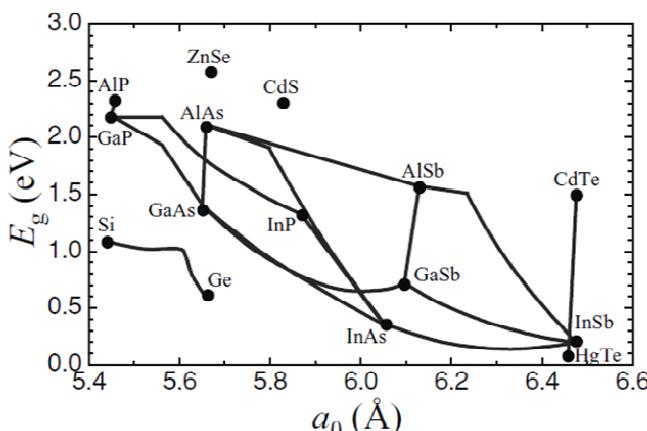
يمكن إيجاد ثوابت الشبكة البلورية من أجل بعض أنصاف نوافل المجموعة IV وأنصاف نوافل المركبات III-V في الجدول (8-4)؛ إذ تمثل كل الحالات المتوفرة في الجدول بلورات مكعبة. ويمكن

إيجاد ثوابت الشبكة البلورية من أجل بعض المواد الأخرى من الشكل (14-4). وتبعاً للتشابه البنوي وثوابت الشبكة البلورية للمواد المؤلفة للتراكيب المتغيرة توجد فئتان من السطوح الفاصلة المتغيرة تختلفان عن بعضهما البعض بصورة جوهرية:

→ **مواد متوافقة شبكيًّا Lattice-Matched**

→ **مواد متباعدة شبكيًّا Lattice-Mismatched**

Semiconductor	Lattice constant (Å)
SiC	3.0806
C	3.5668
Si	5.4309
GaP	5.4495
GaAs	5.6419
Ge	5.6461
AlAs	5.6611
InP	5.8687
InAs	6.0584



الشكل (4-14): تابعية الفجوات الطاقية، E_g ، لثابت الشبكة البلورية، a_0 ، من أجل بعض مركبات المجموعتين III-V و II-VI و مواد خلائط المجموعة الرابعة IV من الجدول الدوري

و قبل تحليل كلتا الفئتين سنسلط الضوء على عوامل أخرى تؤثر في جودة السطوح الفاصلة المتغيرة و فائدتها.

تواافق التكافؤ : Valence Matching

طالما لا توجد قواعد صارمة تحدد مستوى جودة الوصلات المتغيرة، فإننا سندرس بعض الأمثلة التي توضح هذه المسألة.

إذا كان التوافق الشبكي العائق الوحيد الذي يقف أمام تحديد جودة تلك الوصلات، فإن الجملة

لا تعاني من هذه المشكلة وستكون جملة متغيرة مثالية، لأنه وفقاً للجدول (4-8)، يمكن تحقيق ذلك التركيب المثالي من أنصاف نواقل المجموعة IV وأنصاف نواقل المركبات III-V

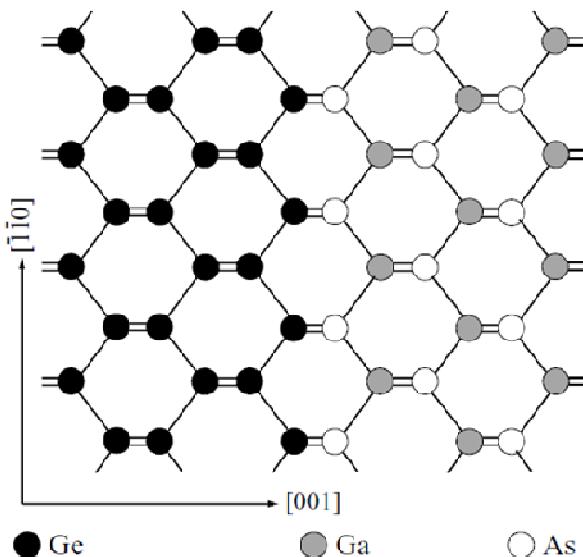
- في الواقع، على أساس تواافق ثابتة الشبكة البلورية فقط تبدو الجملة Ge/GaAs واعدة جداً والأكثر مثالياً؛

▪ ولكن من جهة أخرى، توجد مشكلة التوافق الكيميائي أمام هذا التركيب المتغير:

- فالروابط التساهمية بين Ge و Ga أو بين Ge و As تتشكل بسهولة، ولكنها تُعد ما يمكن تسميته بالروابط اللامتواقة (المتباعدة) *Valence-Mismatched Bonds* بمعنى أن عدد الإلكترونات التي تُشَهِّم بها الذرات لا يطابق العدد القانوني المطلوب - إلكترونات لكل رابطة تساهمية، ولذلك، فإن الروابط بحد ذاتها ليست متعدلة كهربائياً.

- لندرس على سبيل المثال سطحاً فاصلًا افتراضياً مثاليًا موجهاً في الاتجاه (001) بين **الجرمانيوم** **وزرنيخيد الغاليم** **GaAs**، حيث يقع Ge على يسار "المستوي الرياضي" و GaAs على يمينه، كما يوضح الشكل (15-4).

- في GaAs ثُلُجَ ذرة As معها خمسة إلكترونات (مساهمة بذلك بـ $\frac{5}{4}$ إلكترون في كل رابطة) وهي مُحاطة بأربع ذرات Ga؛ تحوي كل منها ثلاثة إلكترونات (مساهمة بذلك بـ $\frac{3}{4}$ إلكترون في كل رابطة)، يعطى مجموعها العدد الصحيح؛ المتمثل بإلكترونين $(\frac{8}{4})$ لكن رابطة تساهمية $As - Ga$ ؛ ولكن عندما يكون لدى ذرة As، عند السطح الفاصل (001)، ذرتان Ge؛ بمثابة أزواج ارتباط، فإن كل ذرة Ge تُشَهِّم بإلكترون واحد في كل رابطة، ما يُعَدُّ أكثر بنصف إلكترون مما يحتاجه الارتباط $(\frac{5}{4})$. يمكن القول باختصار، أن ذرة الـ As لا "تعرف" فيما إذا كانت جزءاً أساسياً من مركب زرنيخيد الغاليم GaAs أم أنها مانحة في الجرمانيوم Ge؛



الشكل (15-4): الانحراف عن الاعتدال الكهربائي عند السطح الفاصل ("المستوى الرياضي الافتراضي") بين بُلورتي Ge و GaAs الذي يأخذ الاتجاه البلوري (001). الأصناف الذرية المختلفة - ذرات الغاليوم Ga أو الزرنيخ As والجرمانيوم Ge لا تؤمن العدد الصحيح من الإلكترونات اللازم لتشكيل الروابط التساهمية $\text{As}-\text{Ge}$ أو $\text{Ga}-\text{Ge}$ المعتدلة كهربائياً - إلكترونان في كل رابطة.

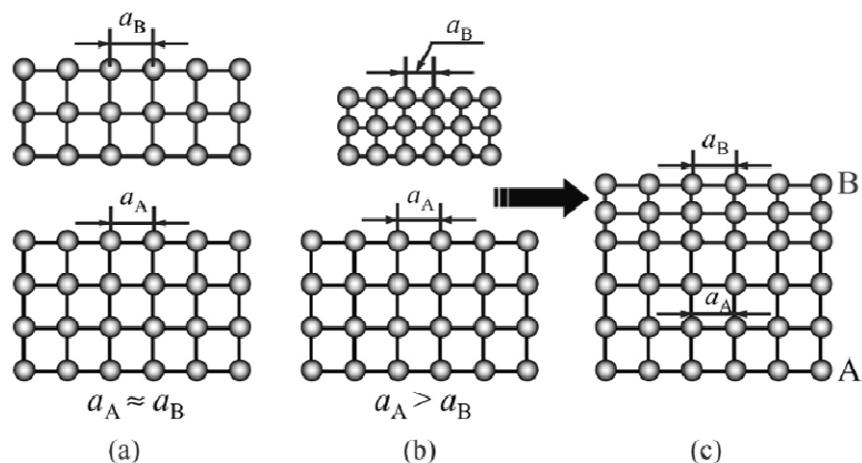
- ✓ وبالنتيجة، تسلك كل رابطة $\text{Ge}-\text{As}$ سلوك مانح بشحنة كسرية Fractional Charge، وكل رابطة $\text{Ge}-\text{Ga}$ تسلك سلوك آخر بشحنة كسرية معاكسة؛
- ✓ ولكي يكون السطح الفاصل Ge/GaAs معتدلاً كهربائياً يجب أن يمتلك أعداداً متساويةً من كل نوعي الشحنات، لا تتوسط على مسافات كبيرة وحسب، بل موضعياً أيضاً.
- ✓ بالأخذ بالحساب الأفضلية بالنسبة للروابط الكيميائية، فإن مثل هذا التوزع أو الترتيب لن يحدث بصورة طبيعية في أثناء الإنماء الفوقي.
- ✓ فإذا توافر نوع واحد فقط من الروابط، كما في الشكل (15-4) فإن الشحنة على السطح الفاصل ستكون حقلًا كهربائياً كبيراً من رتبة $4 \times 10^7 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ومثل هذا الحقل الهائل في حال توفره سيؤدي إلى إعادة التوزعات الذرية أثناء النمو **في محاولة لمساواة أعداد روابط $\text{Ge}-\text{As}$ و $\text{Ge}-\text{Ga}$** ؛
- ✓ غير أن إعادة التوزعات هذه لن تكتمل على الإطلاق، وإنما ستختلف وراءها ترجحاً موضعياً لشحنات متباعدة، تعود بنتائج سلبية على الخصائص الكهربائية للمواد وعلى أي تطبيقات للنبائط التي تدخل في تركيبها مواد متغيرة نصف ناقلة.
- يمكن بسهولة الحصول على اعتدال كامل لشحنات على الورق، ولكن على أرض الواقع تبقى دائماً بعض الانحرافات الموضعية عن التوازن الشحني المثالي، مما يؤدي إلى تخريب خصائص الكمون العشوائي على امتداد السطح الفاصل. ????
- تطبق هذه الحقيقة على سطوح فاصلة أخرى تجمع أنصاف نواقل من أعمدة مختلفة للجدول الدوري للعناصر لمندليف.

تخص الدراسة التي أجريت أعلاه السطح الفاصل ذي الاتجاه (001) المستخدم على نطاق واسع في التراكيب المتغيرة: إذ تتعلق شحنة السطح الفاصل **غير المتوافقة - التكافؤ**، في الواقع، بالاتجاهات البلورية. ولقد تبيّن أن السطح المثالي الفاصل (112) بين عناصر المجموعة IV والمركبات V لا يملك شحنةٍ بينيةً (شحنة ثانية الطور). ويُعدُّ السطح الفاصل بين **فوسفید الغالیوم** GaP المنمَى على السيليكون Si مثلاً مهماً على ذلك؛ إذ يتصرف بكثافة عيوب منخفضة كفايةً، ونتيجةً لذلك، يدخل في تركيب نباتٍ مختلفٍ منَّما على Si. وبعد هذه الملاحظات نعود من جديد إلى مناقشة دور التوافق الشبكي وأهميته.

المواد المتواقة - شبكيّاً :Lattice-Matched Materials

إن ثوابت الشبكات البلورية للمواد المؤلفة للتراكيب المتفقة- شبكيًا مطابقة تقريبًا، أي أن الثوابت البلورية تقع في حدود أجزاء مئوية صغيرة **بالنسبة لبعضها البعض**، ولا توجد مشكلة، بشكل عام، في إثناء تراكيب متغيرة بجودة عالية بمثل تلك الأزواج من المواد المتفقة- شبكيًا. يقصد **"الجودة العالية"** أن بنية السطح الفاصل **خالية من النواقص الشبكية**؛ مثل عيوب السطح البيني (التي تؤدي دور المصائد)، الخ. إذ تجعل مثل هذه النواقص الخصائص الكهربائية والضوئية رديئة ويمكن أن تؤدي إلى تخريبٍ سريعٍ وواسع الانتشار للبنية. يوضح الشكل (16a-4) طبقة B موائمة- شبكيًا على ركيزة A. من المتوقع أن تُتممِّي الطبقة على الركيزة إذا انتعلت مادتهما إلى نفس المجموعة وكانت طاقات الارتباط فيها والبني البلورية لهما متشابهة جدًّا.

تبعاً لمعطيات الشكل (14-4) والجدول (8-4) تُعد المنظومة AlGaAs/GaAs مثلاً لمادة مواءمة -
شبكيّاً. فهذه المنظومة تتصرف بتباعين صغير جداً في ثوابت الشبكة البلورية، حيث يبلغ نحو 0.1% فقط،



الشكل (4-16): المواد المتواقة شبكيّاً (a) والمواد المتباعدة شبكيّاً (b)؛ البنية الناتجة هنا تكون منفعلةً شبه متواقة شبكيّاً (pseudomorphic) إذا وامت الشبكة البلورية للطبقة العلوية B الشبكة البلورية للركيزة A (c).

- في كامل مجال النسب الممكنة للألمنيوم Al إلى الغاليلوم Ga في AlGaAs:
- وبالنتيجة، يمكن إنشاء مثل هذه التراكيب المتغيرة بحيث تكون خاليةً من الانفعال الميكانيكي والنواقص (العيوب مثلاً) الكبيرة.
 - ومن ثم تؤمن هذه التراكيب طريقة عمليةً "لحياكة" بنى عصابات طاقة.
 - وإلى جانب هذه الوسطاء الإلكترونيـة المُحاكاة يمكن لخصائص المرونة والخصائص الشبكية البلوريـة الأخرى أن تكون مختلفةً في الطبقات المكونة لهذا تركيب متغيرٍ متوافقٍ - شبكيًا.

المواد المتباعدة شبكيـاً : Lattice-Mismatched Materials

توصف حالة التراكيب المتباعدة - شبكيـاً بتبابـين شبـكيـ محدودـ A Finite Lattice Mismatch (أي) بوجود فارق بين ثابت الشبكات البلوريـة؛ إذ يوضح الشكل (16b-4) هذه الحالة.

- إذا حاولنا موائمة هذه الشبكات البلوريـة فإنـ انفعـالـ ما يتولدـ في مستـوى الإنـماءـ وينـشـأـ عدمـ اـنـظـامـ علىـ طـولـ محـورـ الإنـماءـ؛ فـنـحـصـلـ بـنـتـيـجـةـ ذـلـكـ عـلـىـ طـبـقـةـ مـنـفـعـلـةـ بـتـشـوـهـ شبـكـيـ ماـ.
- ويمكنـ أيـضاـ تـوصـيفـ التـركـيبـ المـتـبـاعـينـ شبـكـيـاـ بـالـتـبـابـينـ النـسـبـيـ؛ a_{re}، بينـ ثـابـتـيـ الشـبـكـتـيـنـ البلـوريـتـيـنـ للـرـكـيـزةـ، a_A، a_B، وـالـطـبـقـةـ الـفـوـقـيـةـ؛

$$a_{re} = \frac{a_A - a_B}{a_A}. \quad (23-4)$$

لدرس تشوهاً مـرـناـ لـشـبـكـةـ بلـورـيـةـ يـمـكـنـ توـصـيـفـهـ بـمـتـجـهـ الـانـزـيـاحـ النـسـبـيـ uـ: يـعـرـفـ هـذـاـ الـانـزـيـاحـ كـيـفـيـةـ اـنـقـالـ أـيـ نـقـطـةـ شـبـكـةـ rـ إـلـىـ مـوـقـعـ جـدـيدـ r'ـ، بـنـتـيـجـةـ التـشـوـهـ حـيـثـ يـمـكـنـ أـنـ تـشـوـهـ مـنـاطـقـ مـخـلـفـةـ مـنـ الـبـلـورـةـ بـطـرـائـقـ مـخـلـفـةـ.ـ إذـنـ،ـ يـتـعـلـقـ التـشـوـهـ بـالـاـحـدـاثـ؛ـ (r = u)،ـ فالـشـوـهـ لـيـسـ مـتـجـانـساـ.

فيـ الـوـاقـعـ،ـ المـهـمـ هـنـاـ الـانـزـيـاحـاتـ النـسـبـيـةـ فـقـطـ،ـ فـهـيـ تـعـيـنـ بـتـسـورـ التـشـوـهـ الـآـتـيـ:

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial \zeta_j} + \frac{\partial u_j}{\partial \zeta_i} \right), \quad (24-4)$$

وـالـتـسـورـ u_{ij}ـ يـمـتـكـيـ المرـكـبـاتـ الـآـتـيـةـ:

$$u_{ij} = \begin{pmatrix} u_{xx} & u_{xy} & u_{xz} \\ u_{yx} & u_{yy} & u_{yz} \\ u_{zx} & u_{zy} & u_{zz} \end{pmatrix}, \quad (26-4)$$

حيـثـ يـرـمزـ iـ وـ jـ لـلـمـرـكـبـاتـ xـ وـ yـ وـ zـ؛ـ وـ u_{ij}ـ يـمـكـنـ منـ أـجـلـ i=1,2,3ـ،ـ عـلـىـ التـرـتـيـبـ.

ونـدرـسـ هـنـاـ المـرـكـبـاتـ الـقـطـرـيـةـ Diagonal Componentsـ فقطـ لـتـسـورـ الـانـزـيـاحـ u_{ij}ـ،ـ الـتـيـ بـمـقـدـورـهـاـ أـنـ تـعـيـنـ تـغـيـراـ فيـ حـجـمـ الـبـلـورـةـ مـنـ Vـ إـلـىـ V'ـ نـاتـجاـ مـنـ الـانـفـعـالـ (ـالـشـوـهـ النـسـبـيـ)ـ الـذـيـ تـعـرـضـتـ لـهـ:

$$\delta = \frac{V' - V}{V} = u_{xx} + u_{yy} + u_{zz}. \quad (26-4)$$

يمكن أيضاً التعبير عن كثافة طاقة المرونة (طاقة المرونة في وحدة الحجم) لبلورة بدلالة تنسور الانفعال. فمن أجل بلورات مكعبة تُعطى هذه الطاقة بالمعادلة الآتية:

$$U = \frac{1}{2} c_{11} (u_{xx}^2 + u_{yy}^2 + u_{zz}^2) + c_{44} (u_{xy}^2 + u_{xz}^2 + u_{yz}^2) + c_{12} (u_{xx}u_{yy} + u_{xx}u_{zz} + u_{yy}u_{zz}), \quad (27-4)$$

حيث c_{11} ، c_{12} ، و c_{44} ثوابت مرونة أو معاملات مرونة للبلورة. المعادلة (27-4) هي تعليم لعلاقة **الطاقة الكامنة لوسط من متماثل المناخي**.

ثوابت المرونة c_{11} و c_{44} مسؤولة عن **انزوتropicية** (لاتاحي) البلورات، ولهذا السبب تساوي الصفر من أجل وسط من متماثل المناخي، ولذلك تستعاد في هذه الحالة معادلة **الكثافة الطاقية** لوسط مادي ثلثي - البعد الآتية المؤلفة من حدين، الأول كثافة الطاقة الحركية والثاني كثافة طاقة المرونة الكامنة:

$$h = \frac{1}{2} \rho \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{2} \Lambda \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial \vec{r}} \right)^2$$

(ρ الكثافة ثلاثة البعد - كثافة وحدة حجم الوسط و Λ معامل المرونة للوسط) **وضع** $c_{11} = \Lambda$

يُعرف تنسور الإجهاد **Stress Tensor** بدلالة كثافة طاقة المرونة U بالنسبة لمركبات تنسور - الانفعال **Strain-Tensor**:

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial u_{ij}}. \quad (28-4)$$

يمكن صياغة الشروط الحدية عند سطح ما أو سطح فاصل ما بدلالة تنسور الإجهاد:

$$\vec{\sigma}_{ij} = \vec{f}_i ; \quad \sigma_{ij} N_j = f_i \quad (29-4)$$

حيث \vec{N} متوجه عمودي على السطح و \vec{f} قوة خارجية **مطبقة على السطح**.

- تكفي هذه المعادلات لحساب الإجهاد في الطبقة A المنمأة على ركيزة B متباعدة - شبكيأً: لتكن a_A و a_B ثابت الشبكة البلورية لهاتين المادتين، على الترتيب.
- نفترض في هذه الدراسة أن كلتا المادتين بلورات **مكعبة** وأن اتجاه الإنماء على طول الاتجاه [001].

▪ إذا اخذت الطبقة A دورية الشبكة البلورية للركيزة B، فإن الإجهاد - **المستوي** الحاصل في الطبقة يساوي

$$u_{xx} = u_{yy} = u_{||} = \frac{a_A - a_B}{a_A} = 1 - \frac{a_B}{a_A}. \quad (30-4)$$

وعندما لن يكون هناك إجهاد في اتجاه الإنماء ومن ثم ينتج من المعادلة (29-4) أن $\sigma_{zz} = 0$.

- حسب σ_{zz} من المعادلتين (27-4) و (28-4) حيث نجد،

$$\sigma_{xx} = \frac{\partial U}{\partial u_{xx}} = \frac{\partial}{\partial u_{xx}} \frac{1}{2} c_{11} (u_{xx}^2 + u_{yy}^2 + u_{zz}^2) + c_{44} (u_{xy}^2 + u_{xz}^2 + u_{yz}^2) + c_{12} (u_{xx}u_{yy} + u_{xx}u_{zz} + u_{yy}u_{zz}),$$

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= c_{11}u_{xx} + c_{12}(u_{yy} + u_{zz}); \\ \sigma_{yy} &= c_{11}u_{yy} + c_{12}(u_{xx} + u_{zz}); \\ \sigma_{zz} &= c_{11}u_{zz} + c_{12}(u_{xx} + u_{yy})\end{aligned}$$

ومن ثمَّ:

$$\sigma_{zz} = c_{11}u_{zz} + c_{12}(u_{xx} + u_{yy}) = 0$$

ومن ثمَّ نجد أنَّ الانفعال في الاتجاه العمودي على الطبقة مساوياً:

$$u_{zz} = -\frac{2c_{12}}{c_{11}}u_{||} = -\frac{2c_{12}}{c_{11}}\left(1 - \frac{a_B}{a_A}\right). \quad (31-4)$$

بهذه الطريقة، يمكن إيجاد الانفعال (التشوه النسبي δ) من خلال تبادل ثوابت الشبكة البلورية.

إنَّ هذا الانفعال يؤدي إلى نوعين من المفاعيل:

أولاً - يمكن أن يولَّد نواصِساً وعيوباً مختلفة

وثانياً - يؤدي الانفعال في الطبقة المنمَّاء إلى تغيير في تناظر الشبكة البلورية، فعلى سبيل المثال: من الشبكة المكعبية إلى الرباعية القائمة Tetragonal أو المعينية القائمة Rhombohedral، الخ؛ بالطبع، يمكن للمفعول الثاني أن يُعدَّ بنية عصابات الطاقة للطبقة المنمَّاء.

التركيب المتغيرة المنفعلة زائف التبادل الشبكي: Strained Pseudomorphic Heterostructures

ندرس هنا النواصِس Imperfections التي تولَّدت بانفعالي ناتِّج من تبادل شبكيٍّ: لفهم طبيعة تشكلُ النواصِس في بنية طبقية سندرس الطاقات المميزة لهذه البنية؛

→ قبل كل شيء، يجب أن تمتلك الطبقة المنمَّاء على ركيزة بشبكة بلورية متباعدة عنها - شبكيًّا طاقة مرونة إضافية، E_{el} ، تنتَج من انفعال الطبقة هذه.

→ وهذه الطاقة تابع لسماكَة الطبقة المنمَّاء، d ، وتزداد بازديادها؛ وفي أبسط حالاتِه، عندما يكون الانفعال منتظمًا، يمكن حساب طاقة المرونة من كثافتها، U :

$$E_{el} = U \times d \times S$$

حيث S مساحة الطبقة.

→ ومن جهة أخرى، يتطلَّب توليد عيوب التبادل الشبكي Misfit Defects بعض الطاقة؛ نرمز لها بالرمز ، E_{im}

→ فإذا كانت طاقة المرونة الإضافية أكبر من الطاقة المرتبطة بهذا النوع من النواصِس، $E_{el}(d) > E_{im}$ ، فإن الجملة سستترخي إلى حالة جديدة بطاقة أخفض، وتتوَّلد عندها نواصِس. هذا يعني، أنَّ طاقة الانفعال الإضافية سببٌ فيزيائيٌّ رئيسٌ لعدم استقرار وتخريب التركيب المتغيرة المصنَّعة من موادٍ بتبادل كبيرٍ في ثوابت الشبكة البلورية.

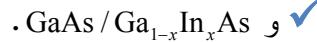
→ بما أن قيمة E_{im} تبقى محدودةً حتى في **الطبقات الرقيقة** من أجل سماكات معينة، فإننا نحصل على $E_{el}(d) < E_{im}$ ، وهذا يعني عدم توافر طاقة انفعال كافية ومن ثم لـ **لن تولد النواص** ويمكن أن تكون مثل هذه التراكيب المتفايرة **عالية الجودة**.

→ ولذلك، في بعض التقريريات، توجد من أجل كل زوج من المواد سماكة حرجة للطبقات، d_{cr} ؛ ✓ فإذا كانت $d > d_{cr}$ ، فإن التباين- الشبكي يُعدّ بانفعال الطبقة من دون توليد عيوب؛ تسمى جمل الطبقات الموافقة بالتراكيب المتفايرة **زائفة التباين الشبكي** .*pseudomorphic Heterostructures*

✓ وبشكل عام، تمتلك الطبقة زائفة التباين الشبكي بعض الصفات المميزة **المتشابهة** للصفات المميزة للركيزة ويمكن أن تمتلك نفس البنية البلورية التي تمتلكها مادة الركيزة. ✓ وفي حالتنا المدروسة هنا، تكتسب **الطبقة** نصف الناقلة المتبلورة المنمأة على نصف ناقل آخر **دورية الشبكة البلورية (في المستوى)** لمادة الركيزة نصف الناقلة.

→ يوضح **الشكل** (4-16c) حالة طبقة مترببة تأخذ دورية الشبكة البلورية لمادة الركيزة.

→ ومن الأمثلة على جمل كهذه ذكر التركيبان



→ في الواقع، تُستخدم هذه التراكيب المتفايرة **لتحسين الخصائص المميزة** لما يسمى بـ**ترازستورات مفعول الحقل** FETs ذات الوصلات المتفايرة.

→ بصرف النظر عن التباينات الكبيرة لثوابت الشبكة البلورية، فإن هذه التراكيب - افتراضياً - خالية من العيوب على السطح الفاصل، بسبب **السماكات الصغيرة النانومترية** للطبقات المتفايرة زائفة التباين الشبكي المستخدمة في صناعة ترازستورات مفعول الحقل متغيرة الوصلة والتي تقوم بوظائف محددة.

من الممكن أحياناً إنشاء جمل - خالية من العيوب بـ**سماكات طبقية تفوق السماكة الحرجة**، غير أن استقرار مثل هذه الجمل **قلق** Metastable (جمل شبه مستقرة)، مما يؤدي إلى تخريب النبيطة المصنوعة منها نتيجةً لتوليد عيوب التباين الشبكي الناتجة من مفاعيل حرارية أو اضطرابات خارجية أخرى.

▪ تكمن المسألة الأساسية بالنسبة لاستقرارية التراكيب زائفة التباين الشبكي في الآتي:

هل تؤدي طاقة الانفعال إلى تخريب المواد لدى خضوع التراكيب المكونة منها لأشكال مختلفة من الإجهاد الخارجي والمعالجة أم لا؟.

▪ لقد بيّنت التجربة أنه في حالة طاقة الانفعال الصغيرة، فإن التراكيب المتفايرة **مستقرة**؛ فعلى سبيل المثال: في حالة الجملة الطبقية GaP/GaAsP، تبلغ طاقة الانفعال نحو **1 meV** بالنسبة

للذرة الواحدة. وبما أن هذه الكمية صغيرة بالمقارنة مع الطاقة المطلوبة لإزالة الذرة من موقعها في الشبكة البلورية، فيمكن للجملة أن تكون مستقرةً من أجل طبقات رقيقة كافية. يوضح الشكل (4-17) حالات الانفعال المدروسة سابقاً؛ كتابع للنسبة x (نسبة الجermanيوم Ge) في طبقات سيلكون الجermanيوم $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ المنمأ على ركيزة سيلكونية Si: يتتألف **مخطط الطور** الذي يدرس تغيرات السماكة الحرجية للطبقة لدى تغير نسبة الجermanيوم Ge فيها من ثلاثة مناطق:

I. طبقات انفعال بعيد عن عندما تكون سماكتها **كبيرة**،

II. وطبقات انفعال غير متوازنة (شبـه-مستقرة) من دون عيوب وبسمادات **وسطية**،

III. وطبقات انفعال متوازنة ومستقرة من دون عيوب وبسمادات **صغيرة**؛

ووفقاً لهذه النتائج لا يمكن إنشاء طبقة Ge

مستقرة، بسماكة تزيد عن 10 \AA تقريباً، على ركيزة Si (إذ يبلغ التباين الشبكي حدّ الأقصى).

لندرس الجملة Si/Ge بتفصيل أكبر:

- تُعدُّ هذه الجملة جديرة بالإهتمام لكونها

فتحت آفاقاً جديدة أمام تكنولوجيا السيلكون Si والتطبيقات القائمة عليه.

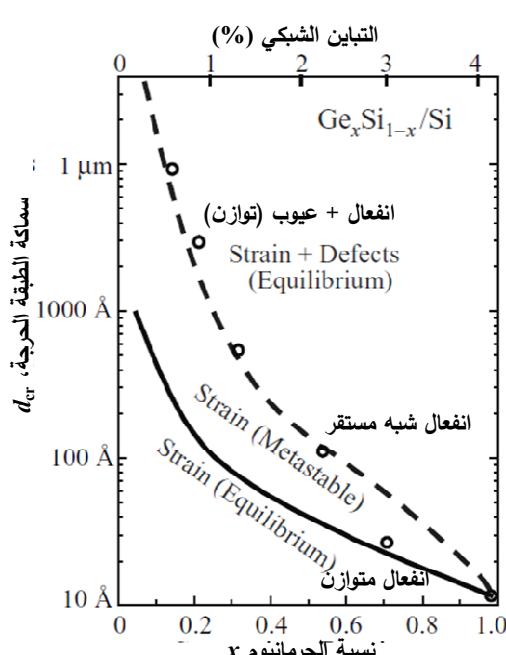
- ظهر المعطيات في **الجدول** (4-8) أن

التركيب المتغيرة القائمة على مواد Si وGe يجب أن تُصمَّم بحيث تكون زائفة التباين الشبكي دوماً.

→ **قبل كل شيء، تعلق استقرارية هذه التركيب**

المتغيرة زائفة التباين الشبكي وجودتها

بقوة بسمادات الطبقات المنفعلة.



الشكل (17-4): مخطط الانفعال المستقر من أجل طبقة $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ منمأ على ركيزة Si.

يمكن في صناعة التركيب Si/Ge إنشاء أعداد معينة من الطبقات Si و Ge الأحادية- الذرة أي بسمادات من **رتبة طبقة ذرية واحدة**.

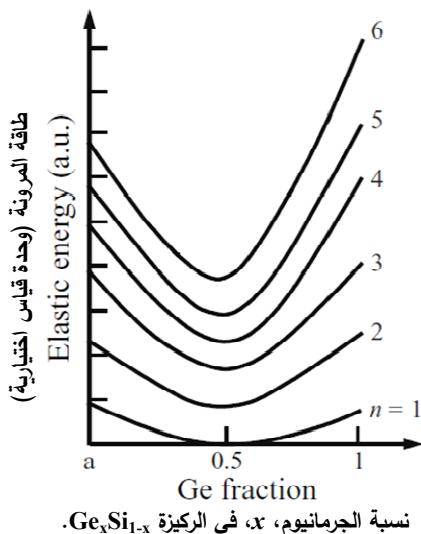
إذن، يمكن توصيف السماكات الطبقية بأعداد هذه الطبقات الأحادية.

ليكن n عدد الطبقات الأحادية من Si و m عدد الطبقات الأحادية من Ge؛ ثُعرف الجملة .*Superlattice* Si_n/Ge_m

→ **والعامل الثاني المهم**، الذي يحدد جودة هذه التركيب، **يكمـن في مادة الركيزة** التي تُنمـي عليها هذه الشبـكات الفائقة، حيث درسنا حالة الطبقات $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ المنمـأ على ركيزة Si، راجع الشـكل (4-17).

لتصنيع شبكات Si/Ge فائقة يجري اختيار الركائز أحياناً إما خلائط Ge_xSi_{1-x} وإنما GaAs. لندرس Ge_xSi_{1-x} بمثابة ركيزة:

- تتعلق طاقة المرونة لجملة منفعة بتركيب الخليطة المؤلفة للركيزة. والشكل (18-4) يوضح هذه التابعية من أجل أعداد مختلفة من الطبقات الأحادية من أجل حالة متاظرة، $m = n$. ووفقاً للدراسة السابقة تزداد طاقة المرونة بازدياد سماكات الطبقات المنفعة من أجل مادة ركيزة معطاء؛ وبسبب ذلك، يمكن استخدام شبكات فائقة ببضعة طبقات أحادية $5 \leq m \leq 2$.
- يوضح الشكل (18-4) أيضاً تابعية معقولة لطاقة الانفعال لتركيب الخليطة المستعملة في مادة الركيزة؛ فمن المتوقع أن تكون طاقة الانفعال الدنيا من أجل قيم x المتأرجحة بين 0.4 و 0.6.



الشكل (18-4): تابعية طاقة المرونة لشبكات Ge_n/Si_n فائقة منفعة (منطقة على ركيزة Ge_xSi_{1-x} بأعداد مختلفة من الطبقات أحادية الذرة، n) بالنسبة لتركيز الجermanيوم، x ، في الركيزة Ge_xSi_{1-x} .

- ثمة صفة مميزة أخرى للتراكيب Si/Ge ، تكمن في توزع طاقة المرونة على الطبقات الأحادية للشبكة الفائقة.

→ لقد تبيّن أن معظم التوزيعات المتجانسة على الطبقات تحدث من أجل خليطة Si/Ge

عندما $x \approx 0.5$. ومن وجهة النظر هذه، تكون الركائز $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ هي المفضلة،

→ غير أن هذه النتائج تتعلق بقوية باتجاه مادة الركيزة؛ يجري اختيار اتجاه الإنماء على الركيزة ليكون الاتجاه [001].

على الرغم من أن تكنولوجيا إنماء التراكيب Si/Ge وتصنيعها ما زالت في مرحلة التطور، إلا أنه يمكننا أن نرى اعتماداً على تحليلنا الموجز، توافر بعض المعارف الوصفية وحتى الكمية المكرسة للسلوك المسؤول عن استقرارية هذه التراكيب ومثاليتها.

بعض التراكيب المتغيرة المتواقة شبكيًا :Lattice-Matched Heterostructures

لنعود مرةً أخرى إلى الشكل (14-4) ونناقش التراكيب المتواقة شبكيًا بتفاصيل أكبر. يمكننا أن نحدد من الشكل (14-4) الثوابت الشبكية البلورية لمركبات مختلفة. ويمكننا أن نرى قبل كل شيء أن الجملة فريدة من نوعها لتطابق قيم ثوابتها البلورية تقريبًا. **ومن الممكن بلوغ توافق شبكي** من أجل GaAs/AlAs ثانية تمثل **نسبةً مناسبةً** لأصناف ذرية ضمن كل طبقة، فعلى سبيل المثال:

✓ يتم بلوغ التوافق الشبكي تماماً، في حالة التراكيب GaInAs/InP ، فقط من أجل

$\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ ، والتي تكون من أجلها نسبة Ga إلى In في الطبقة GaInAs متساوية $\frac{47}{53}$:

✓ ومن أجل نسبة أخرى، الطبقة GaInAs ليست متواقة - شبكيًا مع InP .

✓ أضعف إلى ذلك، تتنافس مادة P $\text{Ga}_{0.51}\text{In}_{0.49}$ واسعة الفجوة الطاقية مع مادة GaAs ضيقة الفجوة الطاقية.

وفي الخاتم تجدر الإشارة إلى أن إمكانيات ضبط فجوات الطاقة والمجانبات الطاقية على نطاق واسع من أجل الإلكترونات والتقوب والكتل الفعالة الإلكترونية والثقبية أيضًا توفر **أساساً لهندسة عصارات الطاقة**. إذ **من الممكن** من خلال هذه الهندسة، تصميم تراكيب متغيرة عالية الجودة وتصنيعها بخصائص كهربائية وضوئية مستهدفة. إذا تذرّع بلوغ الخصائص المستهدفة باستعمال مركبات متواقة شبكيًا فمن الممكن استخدام تراكيب منفعة زائفة التباين الشبكي.

7-4 أصناف النوائل العضوية: Organic Semiconductors

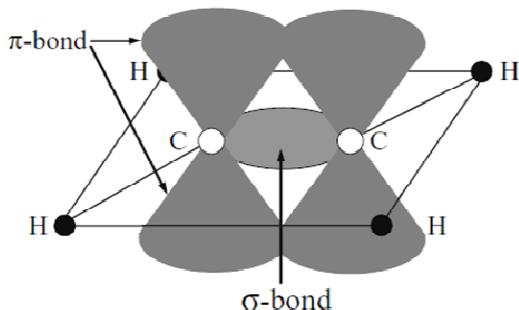
تمت الإشارة في السنوات الأخيرة إلى توافر جزيئات عضوية تمتلك **خصائصاً** تجعل منها مواداً ملائمةً للنماذج الإلكترونية والإلكترونية- الضوئية الحديثة. تشمل مثل هذه النماذج الحديثة:

- ديدات عضوية مصدرة للضوء،
- ودارات إلكترونية تُشكّل في طبقات مزنة ميكانيكياً،
- وشاشات عرض بلوريّة،
- ونماذج إلكترونية جزيئية حديثة،
- ونماذج معالجة المعطيات قوامها أنابيب الكربون النانوية،
- ونماذج إلكترونية- حيوية.

أظهرت بعض الجزيئات العضوية، بما فيها مختلف الكربوهيدرونات، أنها تمتلك **خصائص** كالناقلية الكهربائية العالية نسبياً وحالات كمومية بفوارق طاقية، $\Delta E = \hbar\omega$ ، تواافق الأطوال الموجية القريبة من تحت الأحمر وفوق البنفسجية، $\lambda = 2\pi c / \omega$ ، بحيث تجعل منها مواداً ملائمةً للنماذج الإلكترونية والإلكترونية الضوئية الحديثة.

- يمكن ترسيب هذه الجزيئات العضوية على سطوح **بتصاميم** خاصة باستعمال تقنيات سيتيم توصيفها **لاحقاً (في الفصل 5)**، إذ تُشكّل هذه التقنيات طبقات **نموذجية** بأبعاد نانومترية.
- إذن، يمكن تصنيع طبقات نشطة **رقية جداً** في النماذج بحيث يختلف زمن انتقال حاملي الشحنة عبرها، مما يجعل منها نماذج بأداء سريع جداً.
- هناك الكثير من البوليمرات العضوية التي تُعد مزنة بحيث يمكن أن تُصنع نماذج إلكترونية وإلكترونية- ضوئية على أساس أفلام رقيقة مزنة محضرة من هذه البوليمرات.
- **إذ تمثل شاشات العرض المزنة؛** كشاشة الكمبيوتر التي يمكن لفها في قلم، أحد التطبيقات الحديثة للجزئيات العضوية في الإلكترونيات والإلكترونيات- الضوئية.

برزت أهمية الجزيئات العضوية، التي شكلت بوليمرات، من حقيقة أنَّ آلن هيغره Alan Heeger، وأنَّ ماك- ديارميد Alen MacDiarmid، وهيدكي شيراكawa Hideki Shirakawa فازوا بجائزة نوبل للسلام



الشكل (19-4): رسم تخطيطي لإثين C_2H_4 يُظهر روابط σ وروابط π بين ذرات الكربون.

في الكيمياء عام 2000 ميلادية **لبحوثهم الرائدة في البوليميرات الناقلة للتيار الكهربائي**.

→ فمن خلال تعاونهم **بينوا كيفية** تحضير عينات نقية جداً من البولي- اسيتيلين *Polyacetylene*

→ واكتشفوا طائق "تطعيمها" بالبروم *Bromine* من خلال تعريضها لبخار البروم.

→ واكتشفوا أنه يمكن **زيادة الناقلة** الكهربائية النوعية للبولي- اسيتيلين **بسبعين مرة!**.

→ ولكي نفهم كيف فعلوا ذلك، ندرس الروابط- σ والروابط- π في **كريوهيدرون بسيط**؛ كالإثنين

C_2H_4 ، كما يوضح الشكل (19-4).

✓ فالروابط- σ الموضعية تؤدي إلى ترابط ذري الكربون في الكريوهيدرون البسيط (الإثنين هنا).

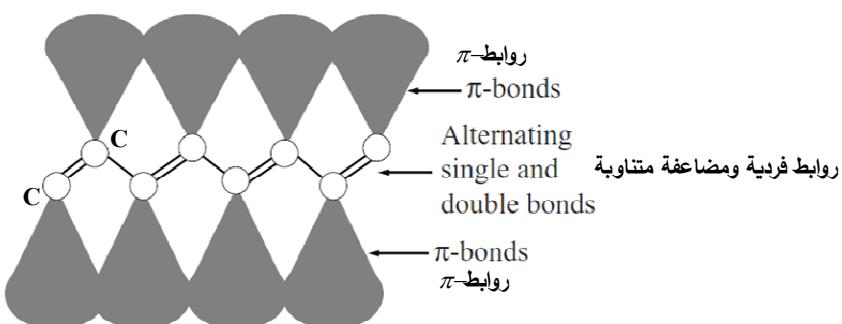
والروابط- π الممتدة اكتشف وجودها في العديد من الكريوهيدرونات؛ إذ يُقال عن هذه الجزيئات

أنها جزيئات مقتنة بروابط- π .

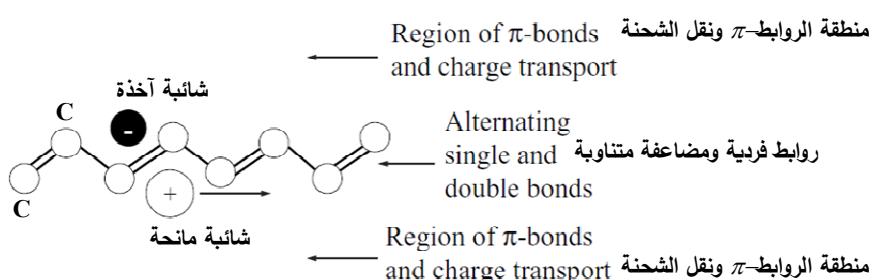
✓ **تنتشر** الروابط- π الممتدة في الفراغ **على طول الجزيء**، ولذلك فهي مشابهة للروابط الطاقية

الممتدة التي شكلت عند اجتماع الذرات لتكوين بلورة. إذن، هذه الروابط- π الممتدة تفتح

الطريق أمام نقل الشحنة الكهربائية على طول السلسلة البوليميرية.



الشكل (4-20): بوليمر بهيكل كربوني Carbon-Backbone يمتلك روابط زوجية وفردية متباينة بين ذرات كربون؛ تمتلك البوليميرات المقتنة الممتدة وفق الروابط- π تواجد موجية ممتدة تُسهل نقل الشحنة على طول السلسلة؛ البولي- اسيتيلين مثال على ذلك.



الشكل (4-21) : بوليمر مقتنن بالروابط- π (الروابط- π غير ظاهرة في الرسم) بشائبة آخذة. الذرة الآخذة مثل البروم أو اليود، تجذب وتقصص أحد الإلكترونات الموجودة في الحالات- π الممتدة وتبعد منطقةً ينقصها شحنة إلكترونية، أي تُستجِّع ثقباً. والإلكترون مقيد نسبياً بالمقارنة مع الثقب الذي ينتقل على طول البوليمر.

البولي - اسيتيلين الذي يظهر في الشكل (20-4) هو كربوهيدرون تتناوب فيه روابط فردية وثنائية مما يؤدي إلى اختلاف بسيطٍ بين أطوال الروابط بين ذرات C-C، ومن ثم تبعاً لمستويات الطاقة الموقعة لها بكميات مختلفة، ΔE ، كما وجدنا في دراسات سابقة من أجل المدارات الرابطة والمدارات غير الرابطة، راجع الشكل (17-3).

تحتفل الفوارق بين مستويات الطاقة باختلاف البوليمير (الكربوهيدرون)، مما يُمكّننا من إنتاج بوليميرات ناقلة للتيار الكهربائي بخصائص كهربائية وضوئية مختلفة؛ إذ تتصف البوليميرات المقترنة وفق الروابط

- π (مثل البولي - اسيتيلين) بتركب المدارات - π التي تقل شحنة كهربائية.
→ يوضح الشكل (21-4) تطعم بوليمير مقترن بروابط - π بشائبة آخذة، حيث تتزعز الذرة الآخذة إلكترونًا من البوليمير وتتركه بنقصٍ بشحنة سالبة، أي أنه مشحون بشحنة موجبة - ثقب (يُدرس التطعيم بتفصيل أكبر في الفقرة 3-5).

→ تجذب هذه الشحنة الموجبة إلكترونات مجاورة لها وتشبّب تشوهاً شخنياً موضعياً بجوار تلك الشحنة الموجبة. تُعرف كثافة الشحنة المشوهة هذه بما يسمى **البولارون Polaron**.

→ ينتشر البولارون على طول الجزيء بطريقةٍ تشابه إلى حدٍ ما انتشار الثقب في نصف ناقل.
→ في الواقع، يسلك البولارون سلوك جسيمة (محبوبة) موجبة بكتلة فعالة تختلف عن كتلة الإلكترون. يلاحظ من أجل البوليميرات؛ مثل البولي - اسيتيلين، أن حركة الثقب عالية والنقلات الكهربائية الناتجة قريبة من نقلات الفلزات.

→ إذن، يؤدي التطعيم في البوليميرات المقترنة وفق الروابط - π إلى نقلات كهربائية تجعل منها مفيدةً في النبات الإلكتروني.

8-4 المواد النانومترية الكربونية - الأنابيب النانوية والفولورينات:

Carbon Nanomaterials: Nanotubes and Fullerenes

سندرس في هذه الفقرة أهدافاً نانومترية جديدةً - مواداً نانومترية قوامها الكربون؛ وهي تشمل ما يسمى أنابيب الكربون النانوية والفولورينات. تُبدي هذه المواد النانوية خصائص غير اعتيادية، وعلى وجه الخصوص، **تُبدي أنابيب الكربون النانوية خصائص فلزية، ونصف ناقلة، وعزلة وتعود واعدة جداً من أجل تطبيقها في الإلكترونيات النانوية.**

قبل اكتشاف المواد النانوية القائمة على الكربون لم يكن معروفاً إلا شكلين من الكربون الصلب: **الماض والغرافيت**. فالماض مادة عازلة للكهرباء بفجوة طافية إلكترونية كبيرة جداً (~6 eV). ويمكن تعليم الماس بذرات من الفوسفور P وعندما يجب دراسته كنصف ناقل واسع فجوة الطاقة، كما أنه نصف ناقل بفجوة طاقة غير مباشرة. وعلى العكس من ذلك، **الغرافيت** نصف فاز.

إنَّ **الخصائص الإلكترونية والبنيوية** (تراكيب عصابات الطاقة) لكلا هاتين المادتين ليست واعدة جداً من أجل التطبيقات الإلكترونية الشائعة، ولكن يمكن استخدام **خصائص الماس** - النصف الناقل بفجوة طاقة واسعة في **الكترونيات** - درجات الحرارة العالية.

أنابيب الكربون النانوية: Carbon Nanotubes

في الواقع، **تملك أنابيب الكربون النانوية** شكل صفائح معزولةٍ وملفوقةٍ ومن دون قطب مؤلفة من ذرات الكربون. إذ يمكن أن تكون قطر الصفائح الأسطوانية الشكل **بضعة نانومترات فقط**. وهذه الأنابيب النانوية هي أشياء صغيرة جداً تُبدي الكثير من التراكيب والخصائص المختلفة. ليس لهذه الأنابيب النانوية مثابهاً جهرياً على غرار أنصاف النواقل الحجمية التي استخدمت؛ كمثابها لトラكيبي نانوية نصف ناقلة عادية. إذن، لدراسة بنية أنابيب الكربون النانوية لا بد من استعمال التقنيات المجهرية الأكثر تقدماً، **مجهرية القوة الذرية** *Atomic Force Microscopy* **ومجهرية العبور بالنفق الماسح اللantan** *Scanning Tunneling Microscopy* سندرسهما في الفصل القادم. إذن،

→ **يتتألف** أنبوب الكربون النانوي من ذرات الكربون.

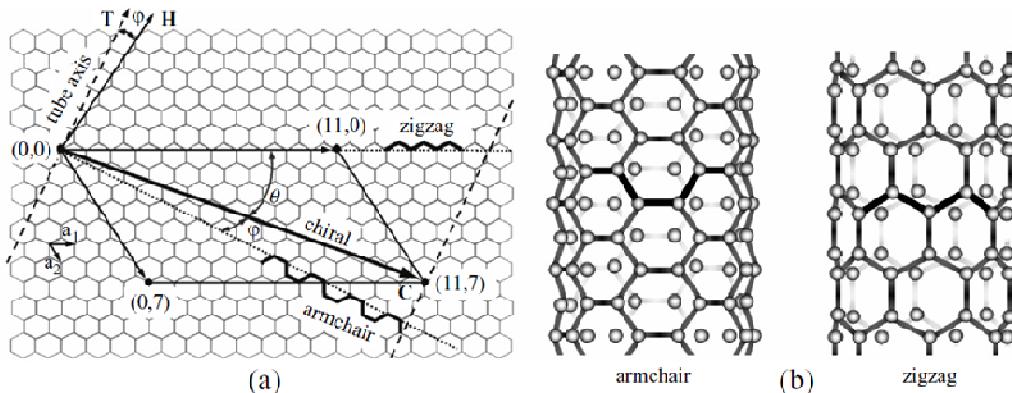
→ **ويتكون** أنبوب نانوي أحادي الجدار خال من العيوب من أسطوانة وحيدة

→ **ويوصَّف** بقطر الأنابيب وبكمية تُعرف بما يسمى **الحلزنة** *Helicity*.

ولفهم بنية أنابيب الكربون النانوية سنبدأ بدراسة **صفيحة غرافيت ثنائية** - البعض يوضحها الشكل (22a-4): تأخذ الصفيحة الفردية من الغرافيت التي تسمى **غرافين** *Graphene* **شكل** شبكة بلورية شبيهة بشكل قرص العسل **Honeycomb**.

ليكن \vec{a}_1 و \vec{a}_2 متجهاً الشبكة البلورية للغرافين و n و m عدداً صحيحان. يوصف قطر وحلزنة الأنابيب النانوي بشكل **وحيد** بالمتوجه

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m)$$



الشكل (22-4): (a) العلاقة بين الشبكة البلورية الكربونية السداسية وكيراليتي أنابيب الكربون النانوية. يمكن إنشاء أنابيب الكربون النانوي من صفيحة فردية من الغرافيت تسمى بالغرافين بـألف الصفيحة على طول متجه الـ C. (b) أجزاء من أنابيب كربون نانوية كرسية ومتعرجة الشكل.

الذي يصل بين موقع بلوري متكافئ في صفيحة الغرافين ثنائية- البعد.

تُقدّر $\bar{a}_{1,2}$ هنا بوحدات $\sqrt{3} a_0$ ، حيث a_0 المسافة الفاصلة بين ذرتين كربون، $C-C$.

- باستعمال المتجه \bar{C} يمكن بناء أنابيب كربون نانوي بلّف صفيحة الغرافين بطريقة يتطابق وفقها موقعان متكافئان من الشبكة البلورية السداسية مع بعضهما البعض.

يُعيّن متجه الـ \bar{C} ، الموضع النسبي لهذين الموقعين.

- إذ يصل متجه الـ \bar{C} في الشكل (22a-4) بين المبدأ $(0,0)$ والنقطة ذات الإحداثيات $(11,7)$ ، ومن ثم يتشكل أنابيب نانوي يُرمز له بالدلائلين $(11,7)$.

✓ يسمى مثل هذا الأنابيب **أنابيب الكرسي** *Armchair Tube* (اختصاراً لشكل الأنابيب الذي تأخذ حلقاته شكل كرسي عندما ننظر إليه وهو واقفاً) إذا تساوى الدليلان n و m ؛

✓ ويسمى **أنابيب التعرج** ("الزكراك") *Zigzag Tube* (اختصاراً لشكل الأنابيب الذي تأخذ حلقاته شكل خط متعرج عندما ننظر إليه وهو واقفاً) إذا كان الدليل m صفرًا.

✓ إذ تؤدي متجهات الـ \bar{C} على طول الخطوط المنقطة إلى تشكيل أنابيب لها شكل الزكراك أو شكل الكرسي.

✓ أما كل زوايا الـ \bar{C} الأخرى فتؤدي إلى **أنابيب كيراليتي** (لامنطبة مرآتياً) *Chiral Tubes* التي زاوية لفّها تُعطى إما بالنسبة لاتجاه المترعرع θ وإما بالنسبة لاتجاه الكرسي $\varphi = 30^\circ - \theta$.

✓ كلتا الزاويتين؛ الزاوية θ وزاوية الـ \bar{C} (زاوية الكيراليتي) φ تقعان في المجال $0^\circ \leftarrow 30^\circ$ نتيجةً للسلوك السداسي الضلعي للشبكة البلورية الكربونية ثنائية- البعد للغرافين.

✓ **ثامد** الخطوط المقطعة في الشكل (22a-4) **متجه الـ \bar{C}** ، وتحرك باتجاه محور الأنابيب المُشار إليه بالمتجه \bar{T} .

✓ والمتجه المتواصل \vec{H} يكون عمودياً على الاتجاه الكرسي ويعين اتجاه الصفوف السادسية المجاورة الأقرب.

✓ والزاوية بين المتجهين \vec{H} و \vec{T} هي الزاوية الكرياليتية، φ .

✓ يمكن بناء وحدة الخلية لأنبوب نانوي من خلال إيجاد متجه الشبكة البلورية الأصغر \vec{T} الذي يصل بين نقاط متكافئة للشبكة البلورية. ويمكن تبيان أن هذا المتجه يعطى بالمعادلة الآتية:

$$\vec{T} = \frac{(n+2m)\vec{a}_1 - (n+2m)\vec{a}_2}{q}, \quad (32-4)$$

حيث \vec{a}_1 و \vec{a}_2 المتجهان الأساسيان لشبكة الغرافين البلورية؛ و q يُعين بالشكل الآتي:

$$q = \begin{cases} l, & \text{if } n-m \text{ is not a multiple of } 3l, \\ 3l, & \text{if } n-m \text{ is a multiple of } 3l, \end{cases}$$

حيث l أكبر قاسم مشترك للعددين الصحيحين n و m .

يساوي عدد المضلعات السادسية، N ، في وحدة الخلية إلى:

$$N = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{q}. \quad (33-4)$$

ويعطى نصف قطر الأنابيب، R ، بالعلاقة الآتية:

$$R = \frac{|\vec{C}|}{2\pi} = \frac{\sqrt{3} a_0}{2\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}. \quad (34-4)$$

→ يمكن تقدير طول رابطة الكربون- الكربون بالقيمة $a_0 \approx 0.14 \text{ nm}$.

→ ليس صعباً أن نرى، من أجل أنبوب كرياليتي عالم، أن عدد الذرات المحتواة في خلية الواحدة كبير جداً؛

→ فعلى سبيل المثال: يملك الأنابيب (7) نصف قطر يساوي نحو 0.57 nm ويحوي 676 ذرةً في وحدة الخلية.

→ لقد أخذنا بالحسبان، عند تعين عدد الذرات، أن كل مُسَدَّس يحوي ذرتين كربون: $2N = 676$ ، ومن ثم عدد الذرات يساوي $n = 8, m = 7, n - m = 1, q = 1, N = 338$.

→ يوضح الشكل (22b-4) مثالين خاصين على نوعي الأنابيب النانوية؛ الكرسي والمتعرج.

يوضح الشكلان (4-23) و (4-24) صوراً لأنابيب كربون أحادية- الجدار معزولة بمقدمة فاصلة من رتبة الذرة: تم تحصيل الصور الدقيقة باستعمال مجهر العبور بالنفق الماسح. إذ يظهر بوضوح على سطح الأسطوانات (صور الأنابيب) أن بنية الشبكة البلورية تتصرف بتبعاً بين ذرات الكربون يساوي

$$a_0 \approx 0.14 \text{ nm}$$

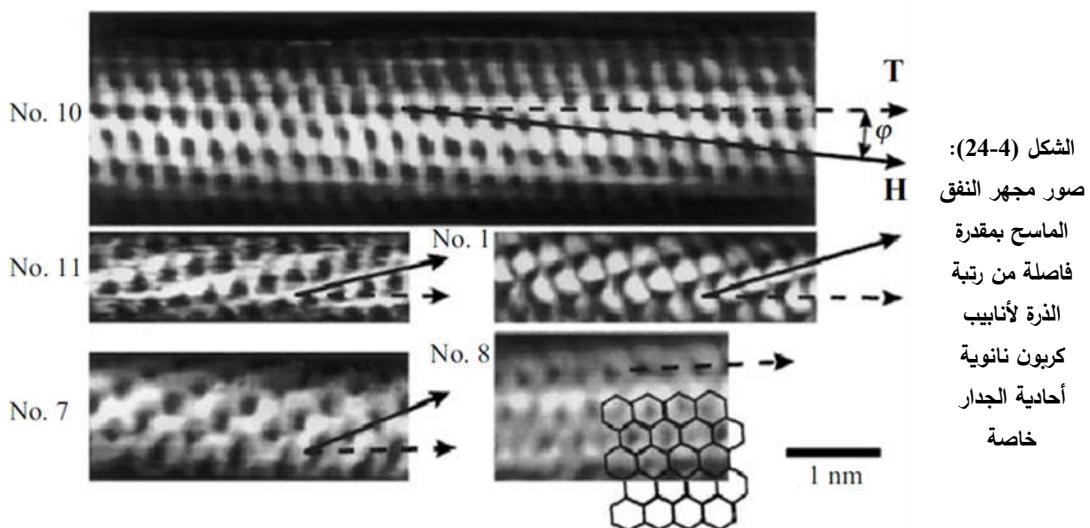
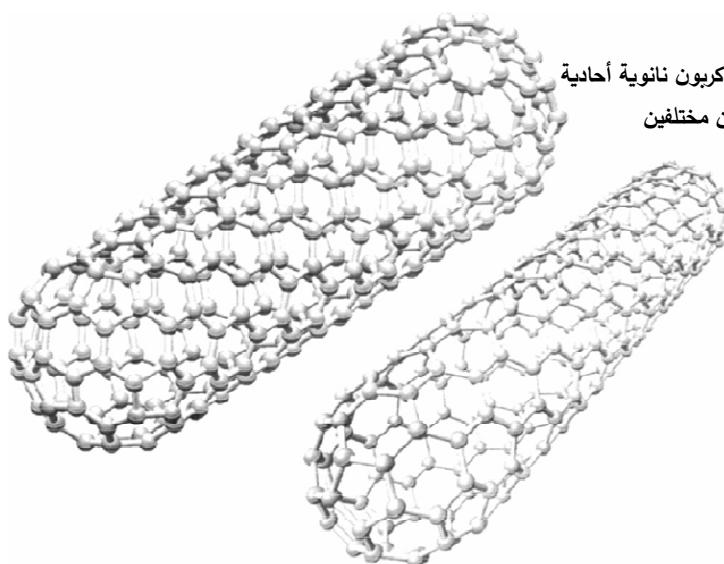
إن صورة شبكة بلورية كهذه تجعل تحديد هوية كيراليتية الأنابيب ممكناً. تمثل الأسهم المقطعة \bar{T} في الشكل (24-4) محور الأنابيب والأسماء المتواصلة \bar{H} تشير لاتجاه الصوفوف السداسية الأضلاع الأقرب إلى هذا المحور؛ قارن ذلك مع الشكل (22a-4).

✓ الأنابيب المشار إليها بالأرقام 10، و 11، و 1 هي كيراليتية والمُشار إليها بالرقمين 7 و 8 هي بنية متعرجة المنشأ وگرسية المنشأ، على الترتيب.

✓ والأنبوب ذو الرقم 10 يمتلك زاوية كيراليتي تساوي $\varphi = 7^\circ$ وقطرًا يساوي 1.3 nm ، يوافق النوع (11, 7) الذي يوضحه الشكل (22a-4).

✓ جرى رسم الشبكة البلورية السداسية أعلى الصورة 8 للتأكد على أن بنية الكرسي **اللاكيراليتية** تطبق من أجل هذه الحالة.

الشكل (23-4): أنابيب كربون نانوية أحادية الجدار بقطرين مختلفين



في أنابيب الكربون النانوية **بمقدور الإلكترون الانتشار بحريةٍ فقط** في اتجاه محور الأنابيب. فالنقل **الإلكتروني** أو التقطي في هذه التراكيب **يمتلك** خصائص **نقل أحادي** - البعُد و يمكن توصيف الحاملات بمتجه موجي **أحادي - البعُد** k . ويمكننا اعتبار الطاقات الإلكترونية، كما من أجل أي بنية دورية، بمثابة جملة عصابات طاقة مرتبطة بالمتوجه الموجي k .

- يمكن بناء عصابات الطاقة لأنابيب نانوي **أحادي - الجدار** من عصابات الطاقة **للغرافين** الذي يوضحه الشكل (22a-4).

• ومن أجل حالة أنابيب كربون **متعدد - الجدار** يمكن بناء عصابات الطاقة من عصابات الطاقة لطبقة من **الغرافيت** تمتلك سمكًا متساوياً لسمك جدار الأنابيب النانوي.

- في الواقع، لنفرض أن عصابات الطاقة **للغرافين** تأخذ الشكل (\vec{K}_N) ، حيث $\{\vec{K}_x, \vec{K}_y\}$ ، حيث

يمكننا أن نستخدم بدلاً من K_x و K_y مساقط \vec{K} على محور الأنابيب، \vec{T} ، ومتجه اللُّف، \vec{C} ؛

و K_C ، على الترتيب؛ أي أن الطاقة تساوي $E_N(K_C, k)$.

غير أن ثمة دورية ما متوافرة على طول الاتجاه \vec{C} . إذن، يمكننا أن نطبق ما يسمى بالشروط **الحدية الدورية**، كما فعلنا **لدى** الحصول على منطقة بريليون. وهذا ما يُسبب "تكميّة" مسقط المتوجه الموجي ثانوي البعُد \vec{K} على المتوجه \vec{C} :

$$K_C = \frac{2\pi N_1}{a_0 \sqrt{3}}, \quad (35-4)$$

حيث N_1 عدد صحيح.

ومن أجل الطاقة الإلكترونية، $(E(k))$ ، نحصل على المعادلة الآتية:

$$E(k) = E_N(K_C, k) = E_N\left(\frac{2\pi N_1}{a_0 \sqrt{3}}, k\right) \equiv E_{N, N_1}(k). \quad (36-4)$$

- هذا يعني أن **كل عصابة** من العصابات الأولية N **للغرافين تنسطر** إلى عددٍ من العصابات **الجزئية الأحادية** البعُد، N_1 .
- أضف إلى ذلك، يتعلق سلوك الانشطار بنوع اللُّف، أي بالقيم (n, m) العائدة لأنابيب النانوي.
- وعندها يمكن إجرء **تصنيف** لهذه البُلورات الأحادية البعُد؛ **كفلز**، أو **نصف ناقل**، أو **عازل**.
- إذ من المرجح الحصول على خصائص متعددة من أجل قيم مختلفة للثانية (n, m) .
- والنظرية الأكثر دقةً تتوقع ما يأتي:

✓ **إذا** كان الفارق $(n-m)$ **قابلًا للقسمة على ثلاثة**، فإن الأنابيب الكربون النانوية - أحادي

الجدار تكون من طبيعة فلزية؛

وبخلاف ذلك تكون طبيعتها **أنصاف نوافل بفجوات طاقة تتعلق بقطر الأنابيب النانوي:** ✓

$$E_g \approx 2E_{C-C} \frac{a_0}{d}, \quad (37-4)$$

حيث E_{C-C} طاقة الارتباط لذرتى كربون، و a_0 المسافة الفاصلة بين ذرة كربون وأخرى، و d قطر الأنابيب النانوي. والقياسات المباشرة تؤكد هذه الدراسات.

إذ تأكّدت على وجه الخصوص، أن **فجوة الطاقة** من أجل الأنابيب نصف الناقلة ترتبط بقطر الأنابيب النانوي **ارتباطاً خطياً عكسيّاً** وأن معامل التناسب يتفق جيداً مع التوقعات النظرية. ويُتضح أن **كل نوعي** حاملات الشحنة متوافران في هذه الأنابيب، أي أن الإلكترونون والتقطب مسؤولان عن الناقلة الكهربائية للأنابيب.

ويشكّل مشابه للخصائص الإلكترونيّة تتعلّق **الخصائص الميكانيكية للأنابيب النانوية** بالخصائص الميكانيكية لصفيحة الغرافيت المفردة بشكل كبير جداً. بما أن صفيحة الغرافيت متينة جداً في الاتجاه المستوي، فمن المرجح أن تمتلك الأنابيب ثباته متانة مشابهة على طول محور الأنابيب.

- لقد وجد فعلياً، أن **معاملات المرونة للأنابيب النانوية**، وبخلاف الخصائص الإلكترونيّة، لا تتأثر **لا بقطر الأنابيب ولا بالزاوية الكيراليتية تقريباً**، إذ أن قيم هذه المعاملات قريبة منها من أجل صفيحة من الألماس أو الغرافيت. وفي العموم، **الأنابيب النانوية** متينة جداً وبغرض المقارنة، تجدر الإشارة إلى أن **معاملات مرونتها أكبر بخمس مرات من معاملات مرونة الفولاذ!**.

- كما ثلّاحظ استجابة الأنابيب النانوية للتشوهات الكبيرة.

→ فعلياً، معظم المواد القاسية تقشر عندما يبلغ **الانفعال**، δ (راجع المعادلة (26-4))، لديها نحو 1% أو حتى أقل، بسبب ولادة العيوب.

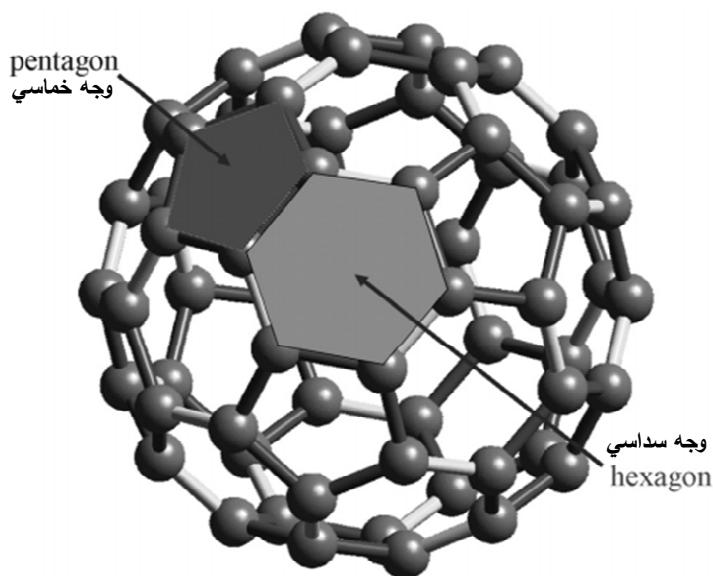
→ ولكن بمقدور أنابيب الكربون النانوية **تحمّل انفعال قصي حتى 15%** قبل أن تتكسر. وهذا ما يضمن، إلى جانب المتانة العالية، **قوة قصٍّ حديّة لأنابيب نانوي مفرد أكبر بنحو 300 إلى 400 مرة** من قوة القص الحديّة للفولاذ.

خلاصة الكلام، تمثل أنابيب الكربون النانوية فئة جديدة من تراكيب نانوية تختلف عن تراكيب نبائط الحالة الصلبة التقليدية. يمكن تصنيع الأنابيب النانوية بخصائص مضبوطة جيداً، بما فيها بنية العصابة الطاقية الإلكترونيّة. فهي تُصنَّع كأنصاف نوافل؛ إما بناقلية إلكترونية وإما بناقلية ثقبية. و تستطيع هذه الأنابيب الالتصاق بالفلزات، وتبيّن أن أنواعاً مختلفةً من تقنيات المعالجة تمكّنت من تصنيع نبائط إلكترونية من أنابيب كربون نانوية.

وعلى أثر اكتشاف أنابيب الكربون النانوية أتفق على أن هذا النوع من البنية النانوية المنتظمة بصورة مثالية تقتصر على الكربون. فقد وجد أن تشكّل أنابيب نانوية هو خاصية عامة للمواد التي تمتلك **تركيب طبقي - ثنائية البعد غير متماثلة المناخي**. تسمى تركيب هذا النوع **تراكيب - أنابيب نانومترية لاعضوية**؛ تشمل على سبيل المثال الأنابيب النانوية WS_2 و MoS_2 و V_2O_5 و BN . أدت دراسة هذه التراكيب الجديدة إلى اكتشاف بعض الخصائص الممتعة والتطبيقات الوعادة، لاسيما في الإلكترونيات النانوية.

فلورينات كريات بكي :Buckyball Fullerenes

سندرس الآن ما يسمى فولورين كرية بكي - الشكل الرابع الرئيسي للكربون النقى ويُعدُّ واحداً من أفضل الأشياء النانومترية في علم النانو والشكل (25-4) يوضح أحد مظاهر كرية بكي. **وبالتعريف** **الفولورين جزيء** صيغته الكيميائية C_{60} وقطره نحو 1 nm ويتألف من 60 ذرة كربون **تشغل موقعاً متكافلاً** حيث ترتبط كل ذرة كربون بثلاث ذرات أخرى وتوجد **روابط C-C** **أحادية مضاعفة** حيث تبلغ **أطوالها** 0.140 nm و 0.146 nm **على الترتيب**، مما يعني أنَّ هذه الروابط متطابقة عملياً. تمثل هذه الروابط في الشكل (25-4) بخطوط رمادية **فاتحة وغامقة**. وبهدف تشكيل كرية بكي أقرب ما يمكن إلى المثالية **تننظم** أقرب مجاورات ذرات الكربون في **خمسات وسداسات**؛ يُحاط كل مخمس في بنية الكرينة الخارجية بخمسة سداسات. تتألف بنية المجسم المتعدد الأوجه - المقطوعة ("المسطوفة") Trancated Icosahedron الموضحة في الشكل (25-4) من 12 وجهاً خماسياً و 20 وجهاً سادسياً **تغطي** الرؤوس الـ



الشكل (25-4): رسم تخطيطي لكرينة بكي (فولورين) ستينية C_{60} . يشار إلى الروابط الفردية بالخطوط الرمادية الفاتحة والروابط المضاعفة بالخطوط الرمادية الغامقة.

60 الموجودة في كريّة بكي حيث يشغل كل رأس ذرة كربون C.

بفضل شكل المجمّس المتعدد الأوجه "المسطوفة" يمكننا وصف الحالات الطاقية الإلكترونية لفولورينات بكي من خلال تصنّيف الحالات الكمومية التي تم تحصيلها من أجل كمّون متّاظٍ كرويًّا (راجع الفقرة 3-3) وأبسط الذرات (راجع الفقرة 4-3)، حيث وجّدنا عندّا أنه يمكن تصنّيف الحالات الطاقية الإلكترونية من خلال الأعداد الكمومية للإندفاعة الزاوي (الأعداد الكمومية المدارية I).

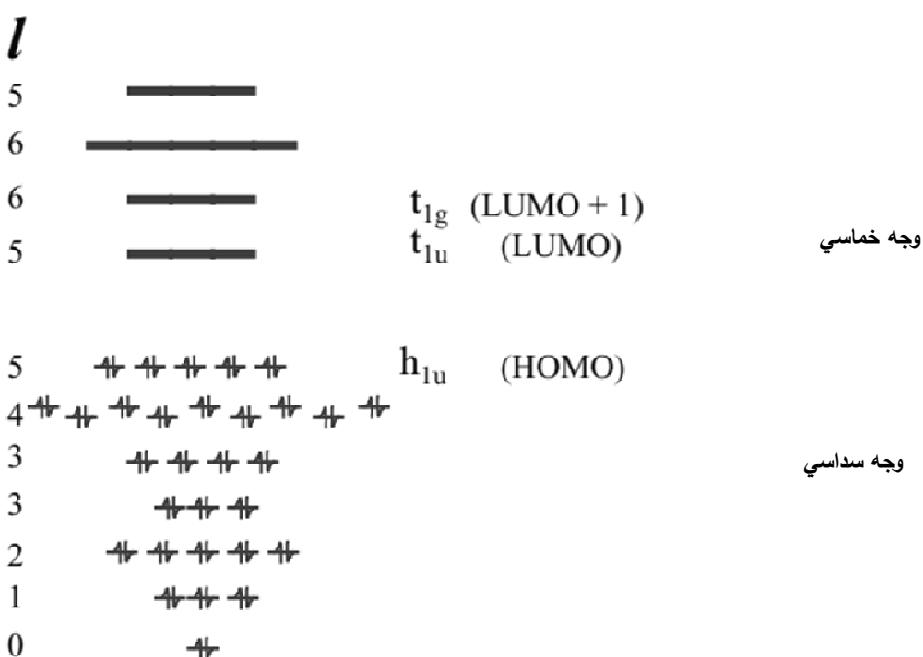
→ يبلغ عدد الإلكترونات التكافؤ في الفولورين الستيني، C_{60} ، 240 إلكترونًا، 180 منها منخرطة في المستوى الطaci الرابط- σ العيق نسيبيًّا، مما يعني أنَّ الخصائص الإلكترونية للفولورين تتبعن بصورة أساسية بالإلكترونات الستين المتبقية والمسؤولة عن الروابط- π .

→ حيث يشغل 50 إلكترونًا منها الحالات الكمومية ذات الأعداد الكمومية المدارية الواقعة بين القيمتين 0 = I و 4 = I؛ ومع أخذ الانطباق السيني المضاعف بالحسبان نحصل على الإشغالات الطاقية الآتية الموضحة في الشكل (26-4): $2 + 6 + 10 + 14 + 18 = 50$.

→ أمّا الإلكترونات العشرة المتبقية فتملاً المستوى الطaci ذي العدد الكمومي المداري 5 = I. فعليًا يبلغ العدد الكلي لهذه الحالات 22 إلكترونًا: $22 = 2(1 + 2 + \dots + 10)$. يمكننا القول الآن وبثقة أنَّ المجمّس المتعدد الأوجه "المسطوفة" يختلف عن الكرة ويتصف بدرجة متّاظٍ أخفض.

→ يمكن تفسير هذا التّناظر المنخفض بانشطار الحالات I إلى ثلّاث مجموعات، يوضّحها الشكل (26-4) (ترمز الرموز h_{lu} و t_{lu} و t_{lg} إلى أنواع مختلفة للتّناظر).

فالمستويات الطاقية الخمسة الأخفض (مع استبعاد الانطباق السيني) تتسع للإلكترونات العشر

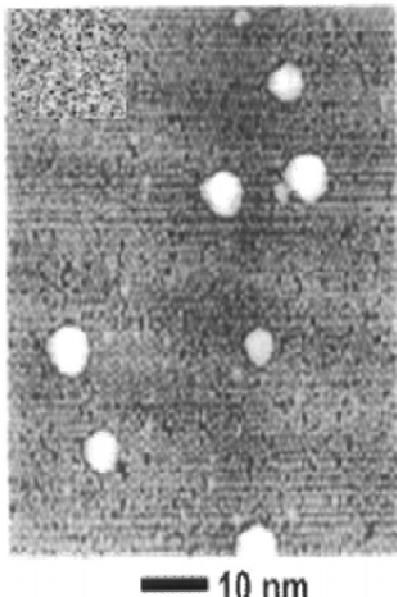


الشكل (26-4): مخطط الحالات الطاقية لـ 60 إلكترون تكافؤ في جزيء الفولورين.

المتبقيه ويمكن النظر إليها على أنها أعلى المدارات الجزيئية المشغولة **HOMO**.

→ أمّا المجموعتان الأخريتان للحالات - / فترقعن بشكل ملحوظ؛ إذ تكون إلى جانب الحالات

.**LUMO** = 6 / أخفض المدارات الجزيئية الشاغرة .



الشكل (27-4): صورة لجزيئات فلورين أمتزت على سطح سيلكون ببراكيز منخفضة.

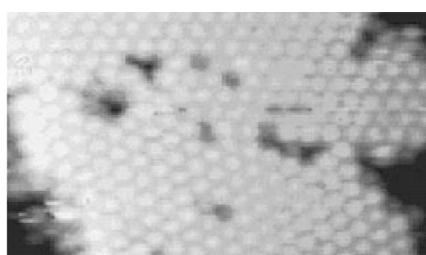
يمكن من حيث المبدأ تعديل الخصائص الإلكترونية لجزيء فلورين منفرد باستبدال ذرة كربون C بذرة أخرى تمتلك عدداً أكبر أو أقل من إلكترونات التكافؤ. ويمكن النظر إلى مثل هذا الإجراء على أنه شكل من أشكال التعليم؛ مثال ذلك، الفلورين الأزوتي ذي الصيغة الكيميائية N_{59} حيث تُستبدل ذرة كربون C بذرة أزوت .N

إنَّ وجود مدارات جزيئية شاغرة من أجل C_{60} يُفسِّر تأثير التأثر الجزيئي (التفاعل المتبادل بين الجزيئات) لكريات بكي. فمثلاً جزيئان C_{60} معتدلان كهربائياً، يجذب أحدهما الآخر من خلال استقطاب الغمامات الإلكترونية. ومثل هذا التجاذب ينتج من قوى فاندرفالس. وبسبب هذه القوى تُشكِّل كريتا فلورين الجزيء الثنائي $C_{60}-C_{60}$

بطاقة ترابط تساوي نحو 0.27 eV . **قوى فاندرفالس المتماثلة تؤمن تأثير وامتزاز الفولورينات على سطوح مواد مختلفة.** والشكل (27-4) يُظهر صورة لجزيئات فلورين أمتزت على سطح سيلكوني Si. وبما أنَّ قوى فاندرفالس ضعيفة نسبياً، فإنَّ جزيئات الفولورين تنتشر بسهولة على السطح ويمكنها أن تُشكِّل جزراً متراصمة ببراكيز كبيرة، كما يوضح الشكل (28-4).

إنَّ كريات بكي نفسها تُشكِّل بلورات مكعبية متمركزة الوجه FCC (في درجة حرارة الغرفة) بطاقة تماسك كبيرة ($\sim 1.6 \text{ eV}$ لكل جزيء). من المهم الإشارة إلى أنَّ ثابت الشبكة البلورية للبلورة C_{60} يأخذ قيمة كبيرة غير اعتيادية، تبلغ نحو 1.42 nm .

بالنتيجة الفولورينات معتدلة كهربائياً ومكونات نانوية مستقرة جداً تتصف بعدد من الخصائص الفيزيائية والكميائية الرائعة التي يمكن التحكم بها واستعمالها في تطبيقات علم النانو.



الشكل (28-4): تشكيل الفولورينات بنية سدادة ببراكيز كبيرة على سطح.