



كلية العلوم

القسم : الفيزياء

السنة : الرابعة

المادة : علم النانو

المحاضرة : الاولى والثانية / نظري /

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

2026

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ،

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. نستخدم الإلكترونيات والإلكترونيات الضوئية بصورة رئيسة الخصائص الكهربائية والضوئية لمواد تكون في حالتها الصلبة. تشغل أنصاف النواقل *Semiconductors* مكاناً يقع بين العوازل *Dielectrics (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 **تركييب إلكترونية نانوية**، لأنها تسمح بضبط الخصائص الكهربائية والضوئية **للبنائ** الإلكترونية النانوية والتحكم بوظائفها بمرونة 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 تراكيب نانوية و**بنائ** نانوية انطلاقاً من هذه المواد "شبه- 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 إما كأنصاف نواقل وإما كفلزات. وثمة أنواع مختلفة من تقنيات المعالجة بمقدورها تصنيع **بنائ** 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 نُعرِّف أطيف الطاقة الإلكترونية التي تُحدد الخصائص الأساسية للإلكترونات في البلورات. وهناك مسألة جوهرية في الإلكترونيات النانوية تكمن في هندسة الأطيف الإلكترونية التي يمكن تحقيقها في التراكيب المتغايرة. ولذلك، سنحلل أنواعاً أساسية من التراكيب المتغايرة 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 الإلكترونات في كل جسم صلب من خلال مستوياتها الطاقية ثم إن للطاقات الإلكترونية المسموحة 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 توصف بمستويين طاقيين قريبين من بعضهما البعض.

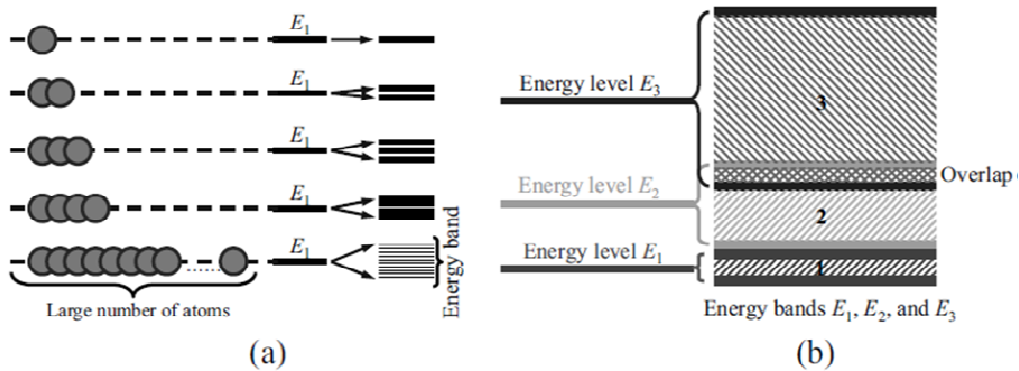
■ وبشكل مشابه، من أجل جملة مؤلفة من N ذرة ينشطر كل مستوى طاقي عائد للذرة المعزولة إلى N مستوي طاقي بفواصل طاقة صغيرة جداً. يمكن دراسة هذا التجمع من المستويات المتقاربة من بعضها البعض بمثابة عصابة (رزمة) طاقة $Energy Band$.

■ يوضح الشكل (1a-4) رسماً تخطيطياً لتشكل هكذا عصابة طاقة من مستوي ذري فردي. بما أن ذرة مفردة ما تملك سلسلة مستويات طاقة، فإن الطاقات الإلكترونية في بلورة تولف سلسلة عصابات طاقة يمكن أن تفصل فيما بينها فجوات طاقة أو يمكن أن تتراكب مع بعضها البعض، كما يوضح الشكل (1b-4):

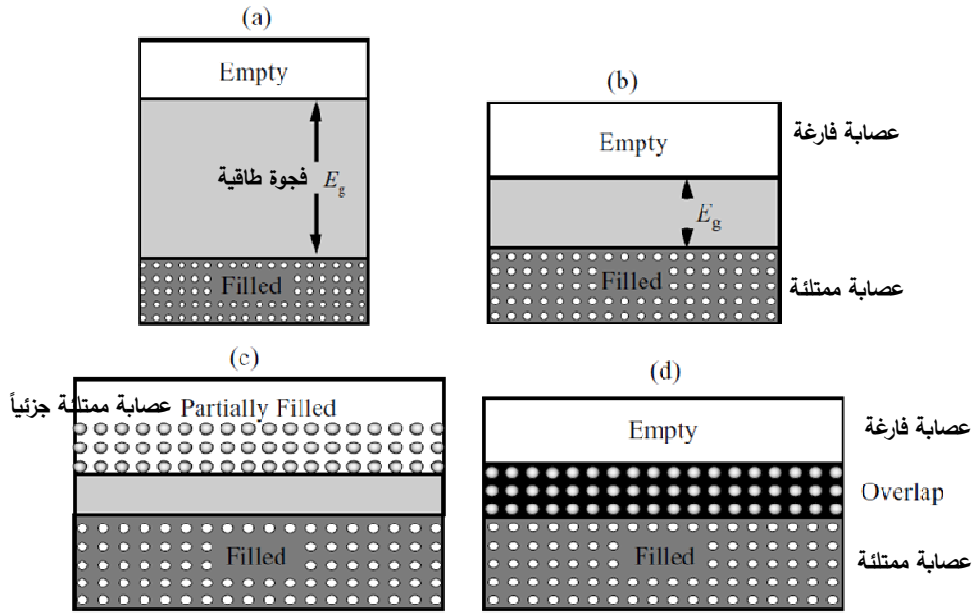
فحالما تتشكل عصابات الطاقة، يجب دراسة الإلكترونات جماعياً (أي النظر إليها؛ كمجموعة إلكترونية) حيث لا يمكن أن تُنسب بعد الآن إلى ذرات بعينها، طالما تصف عصابات الطاقة كامل الجملة المؤلفة من N ذرة.

والنقطة المهمة هنا تكمن في ملء العصابات بالإلكترونات. ولهذا الغرض سنطبق مبدأ الاستبعاد لباولي الذي قمنا بدراسته في أكثر من مقرر: إذ لا يمكن لإلكترونين أن يتواجدا في نفس الحالة الطاقية؛ ولكن يمكن للإلكترونين أن يقعا في نفس الحالة الطاقية إذا كانا في حالي سبين 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 (1-4): (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 توافق 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 الناقلية فارغة، $E_g > 5 \text{ eV}$.
 (b) حالة نصف ناقل: عصابة التكافؤ ممتلئة وعصابة الناقلية 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 ناقلية كهربائية. وبشكل مشابه، البنية التي فيها عصابة ممتلئة جزئياً توافق فلزاً.
 (d) من أجل تراكم عصابات الطاقة تملأ الإلكترونات المتاحة الحالات في كلتا العاصبتين.

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

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

- عوازل تفوق فجواتها الطاقية 5 eV
- وأنصاف نواقل فجواتها الطاقية أقل من 5 eV ، على الترتيب.

في الحقيقة، ليس هناك **فرقاً** بين العصابات الطاقية الممتلئة من أجل عازل ونصف ناقل، وإنما الفارق يكمن في الفجوة الطاقية بين العصابة الطاقية الممتلئة الأعلى والعصابة التالية الفارغة: فمن أجل أنصاف النواقل هذه الفجوة الطاقية أقل بكثير منها من أجل العوازل، 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 (2d-4) و (2c-4)، وهذه الحالة توافق فلزاً.

في الواقع، لكي يُبدي الإلكترون الواقع تحت تأثير حقل كهربائي ناقلية كهربائية يجب أن يتسارع 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) مشغولة، فلا يستطيع الإلكترون المساهمة في عمليات الناقلية، وهذه هي حالة عازل.
 - 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 طاقة في عملية موافقة لناقلة كهربائية نوعية، وهذه هي حالة معدن.
- تشمل أنصاف النواقل عناصر من الجزء الأوسط للجدول الدوري لمندلييف - 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 الدور المحوري في الإلكترونيات على غرار الفولاذ الذي يؤدي دوراً مسيطراً في علم التعدين Metallurgy حيث يقع تحت Si الجرمانيوم، Ge.
- نادراً ما يُستعمل Ge لوحده في الوقت الراهن، ولكن خلائط Si-Ge تؤدي دوراً مهماً متزايداً في تكنولوجيا الإلكترونيات الحديثة.
- وإلى 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 نواقل 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 نواقل زرنيخيد الغاليوم GaAs وكل أنصاف نواقل المركبات III-V الأكثر استعمالاً من أجل تصنيع ما يسمى **تراكيب متغايرة Heterostructures**. يُصنَّع التركيب المتغاير من مادتين مختلفتين بحدٍ وصلةٍ متغايرة *Heterojunction* بينهما. يتعلق الاختيار النوعي للتركيب المتغاير بالتطبيق المستهدف.
- يمكن استخدام مركبين أو أكثر لتشكيل **خلائط Alloys** وثمة مثال عام على ذلك؛ خليطة زرنيخيد الغاليوم ألمنيوم، $Al_x Ga_{1-x} As$ ، حيث
- x نسبة مواقع المجموعة III في البلورة المشغولة بذرات الألمنيوم Al،
 - و $1-x$ نسبة مواقع 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 المركزي من الجدول الدوري للعناصر
Be	B	C	N	O	
Mg	Al	Si	P	S	
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؛

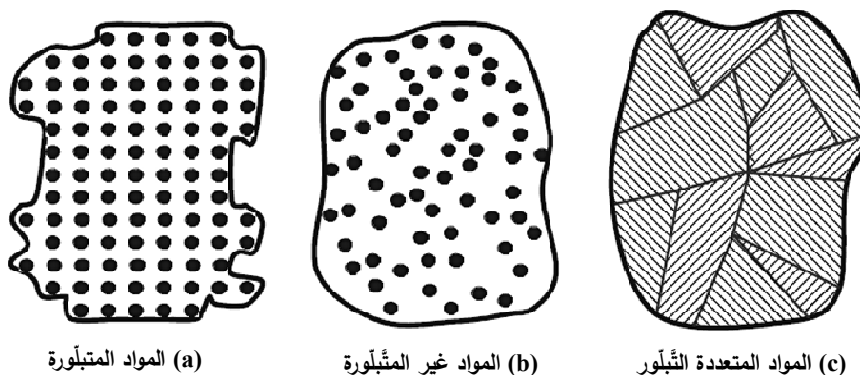
البلورة هي جسم صلب تُوزع الذرات فيه وفق ترتيب دوري محدد. وهذا يعني أنه يمكن إدخال ترتيب أساسي Basic Arrangement للذرات يتكرر في كامل الجسم. بتعبير آخر، توصف البلورة ببنية داخلية على درجة عالية من الدورية. ليست كل الأجسام الصلبة متبلورة حيث يعرض الشكل (3-4)، بغرض المقارنة،

- جسماً صلباً متبلوراً (a) Crystal،
- وجسماً صلباً من دون أي دورية (يسمى جسماً صلباً أمورياً - غير متبلور Amorphous) (b)،
- 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 للضغط. ولكن قبل الشروع في دراسة التوزعات الدورية Periodic Arrangements للذرات في البلورات سنناقش أنواعاً مختلفة من الترابط فيها.

البلورات الأيونية Ionic Crystals:

تُحضّر البلورات الأيونية من أيونات موجبة وأخرى سالبة. وتنتج الرابطة الأيونية بصورة رئيسة من التفاعل الكهرساكن التجاذبي المتبادل لأيونات متجاورة بشحنات متعاكسة. يوجد أيضاً تفاعل تدافعي (تنافري) متبادل مع مجاورات أخرى من نفس الشحنة. فالتجاذب والتنافر يؤديان معاً إلى توازن قوى والذي بدوره يجعل الذرات تقع في مواقع توازن مستقرة في هكذا بلورة أيونية. وبالنسبة للتوزيع الإلكتروني في بلورة، فإنه يوافق طبقة إلكترونية خارجية مغلقة (أي ممتلئة بشكل كامل). وثمة مثال جيد على البلورة الأيونية؛ بلورة ملح الطعام NaCl. تمتلك ذرات الصوديوم Na، وذرات الكلور Cl، المعتدلة التوزع



(a) المواد المتبلورة

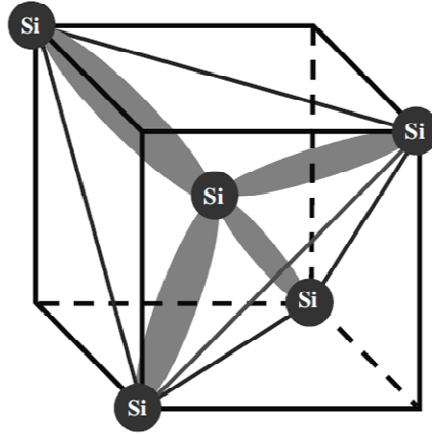
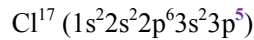
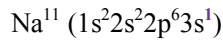
(b) المواد غير المتبلورة

(c) المواد المتعددة التبلور

الشكل (3-4): تمثيل 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 إلكترونات تكافؤاً واحداً فقط، في حين لا بد من إلكترون واحدٍ لإكمال الطبقة الخارجية في ذرة الكلور Cl. وهذا بدوره يعني أن التشكيلة الإلكترونية المستقرة تحدث عندما تمنح ذرة Na إلكترونات تكافؤاً واحداً إلى ذرة Cl حيث تُصبح كل منهما أيوناً بشحنة مختلفة؛ ويمتلك عندهما الزوج المؤلف من أيون موجب وآخر سالب تشكيلةً إلكترونيةً بطبقةٍ خارجيةٍ مغلقةٍ (بشكل مشابه للغازات الخاملة؛ مثل الهليوم، He، والنيون، Ne).

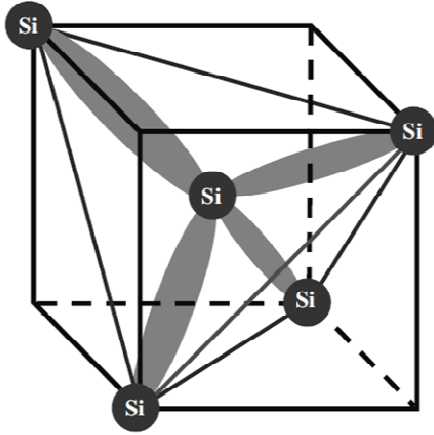
بالطبع، الطبقات الداخلية للذرتين Na و Cl ممتلئة بشكل كامل قبل وبعد ترابطهما. وبشكل عام، ثمة نزعة من أجل كل العناصر ذات الطبقات المغلقة تقريباً نحو تشكيل روابط أيونية ومن ثمّ بلّورات أيونية. وهذه البلّورات تكون عادةً عوازل للكهرباء.

البلّورات التشاركية (التساهمية) Covalent Crystals:

الترابط التساهمي هو ترابط نموذجي من أجل ذرات بمستوى انشغالٍ منخفضٍ للطبقة الخارجية. وبلّورة Si توضح هذا النوع من الترابط. إذ يمكن تمثيل التوزع الإلكتروني للسيلكون بـ Core يُضاف إليه الإلكترونات الخارجية (اللبّ المؤلف من نواة Si والإلكترونات الداخلية المحيطة بها)، أي وفق الشكل $Core + 3s^2 3p^2$.

- ولاكتمال الطبقة الخارجية $3s^2 3p^2$ تُشكّل ذرة Si في بلّورة السيلكون أربع روابط مع أربع ذرات سيلكون مجاورة لها مباشرةً.
- إن التناظر في المدارات الهجينة 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 منتظماً عندما تكون جميع وجوهه مثلثات متساوية الأضلاع وجميع حروفه متساوية. فهو هرم مثلثي منتظم.



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

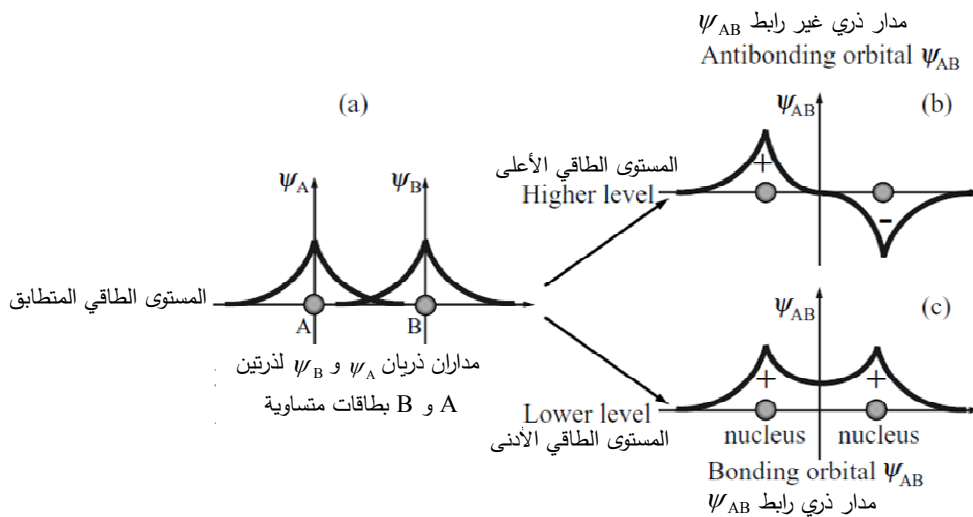
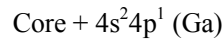
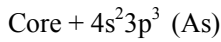
- عندها تتشارك ذرة الـ Si المركزية وكل ذرة من ذرات Si المجاورة الأقرب إليها بالإلكترونين.
- وهذا ما يضمن تشكّل ما يسمى بالروابط (الكيميائية) التساهمية (تراكيب متناظرة من المدارات sp^3 في البلورة السيلكونية Si).
- ✓ تشكّل المدارات الأربعة sp^3 **الرابطية** عصابة طاقة تكون ممثلة تماماً بالإلكترونات التكافؤ. تسمى هذه العصابة بعصابة **التكافؤ** *Valence Band*.

✓ والتركيب اللامتناظر للمدارات sp^3 ذي التداخل الهدّام، كما في **الشكل** (17-3)،

تؤدي إلى حالات **غير رابطية** Anti-bonding States ومن ثمّ إلى عصابة الطاقة الفارغة الأولى. تسمى هذه الأخيرة **بعصابة الناقليّة** *Conduction Band* للبلورة السيلكونية Si.

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

في الواقع، إن كلا نوعي الترابط الذري **اللدان** تمت مناقشتهما أعلاه يمكن أن يتوافرا بأنّ معاً في البلورة، في مركبات المجموعتين III-V على سبيل المثال: فعلياً، تأخذ التوزّعات الإلكترونية في Ga و As الشكليين:



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

عندما تتشكل بلورة GaAs تمنح ذرة الزرنيخ As إلكترون تكافؤ لذرة الغاليوم Ga، مما يجعلهما **أيونات**. يُسهم التأثير (التفاعل المتبادل) الكولوني لهذه الأيونات في الترابط الأيوني في مركبات المجموعتين III-V. غير أن كل أيون الآن يمتلك أربعة إلكترونات فقط (إلكترونات 2s وإلكترونات 2p)، لا تكفي **لملء** الطبقة الإلكترونية بشكل كامل. **ولذلك، يذهب ما تبقى من الروابط إلى تشكيل المدارات الهجينة- sp^3** ؛ وهذه هي **المساهمة 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 بالإلكترون في "بحر" إلكتروني تنغمس فيه الأيونات، وتكون الجملة ككل **معتدلة كهربائياً ومستقرة**. تُسهم الإلكترونات في طاقة ترابط الفلزات بفعالية كبيرة.

هناك آليات ترابط أخرى في الأجسام الصلبة؛ في البلورات الجزيئية وبلورات الغازات الخاملة. ولكن هذه البلورات تمتلك طاقات ارتباط صغيرة بمعنى أنها **ليست مستقرة كفاية** لكي تُستعمل 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 جملاً ضعيفة الترابط.
 - تتصف الفلزات بترابط وسطي بين البلورات الأيونية والتساهمية وتلك الجزيئية والغازية.
- تُعدُّ طاقة ارتباط البلورة وسيطاً مهماً لكونها تُحدد 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
	Ge	3.7
Metallic	Na	1.1
	Fe	4.1
	Al	2.4
Molecular and inert-gas crystals	CH ₄	0.1
	Ar	0.8

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

4-4 العصابات الطاقية الإلكترونية Electron Energy Bands:

من المعلوم أنَّ البلورة تتألف من نوى وإلكترونات. تتجمع إلكترونات التكافؤ حول كل النوى ونتوقع 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 المتكوّن من أيونات مشحونة إيجابياً وكل الإلكترونات الأخرى المشحونة سلبياً. يُنسب هذا الكمون أحياناً إلى ما يسمى بالكمون البلوري *Crystalline Potential*، $W(\vec{r})$. وسندرس حالات أحادية- الجسيم من أجل الإلكترونات في البلورة المثالية، ونقدم تصنيفاً لهذه الحالات، ونوجد شكلاً عاماً للتوابع الموجية والطاقات الموافقة لها.

الثقوب The Holes:

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

■ أعلى عصابة ممتلئة بالإلكترونات وتُسمى بعصابة **التكافؤ** *Valence*، $E_v(\vec{k})$ ؛

■ وأدنى عصابة خالية منها وتُسمى بعصابة **الناقلية** *Conduction*، $E_c(\vec{k})$.

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

→ فإذا كانت عصابة التكافؤ ممتلئة 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 بالحسبان كل الحالات التكافؤية المشغولة.

→ **أمّا إذا افترضنا** أن أحد الإلكترونات، بمتجه موجي $\vec{k}_e$ ، قد أُنتزع من عصابة التكافؤ؛ في هذه

الحالة يُصبح المتجه الموجي الكلي للإلكترونات التكافؤ من الشكل الآتي:

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

→ ومن جهة أخرى إزالة هذا الإلكترون تُطابق أو تكافئ خلق ثقب في عصابة التكافؤ.

- ومن ثمَّ بمقدور المتجه الموجي في المعادلة (14-4) أن يُنسب إلى هذا الثقب: $\vec{k}_h = -\vec{k}_e$ ؛
- وعندها تتناقص طاقة إلكترونات التكافؤ بمقدار الحد $E_v(\vec{k}_e)$ ،
- ومن ثمَّ، يمكن نسب الطاقة $E_h(\vec{k}_h) = -E_v(\vec{k}_e)$ إلى هذا الثقب أيضاً.
- وإذا 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** بمتجه موجي، $\vec{k}_h$ ، وطاقة، $E_h(\vec{k}_h)$ ، **ودراسته** كشبه-جسيم جديد خُلِقَ عند انتزاع الإلكترون من عصابة التكافؤ.

تزداد الطاقة **الإلكترونية**، $E_c(\vec{k})$ ، 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 **القصى** للعصابة، لدى ازدياد المتجه الموجي، $\vec{k}$. ولكن، وفقاً للمعادلة (15-4)، تزداد الطاقة **الثقبية** بازدياد المتجه الموجي الثقبي، $\vec{k}_h$. هذا يعني أن الثقب يسلك سلوكاً مشابهاً لسلوك جسيم عادي، وبالتالي، يمكن إدخال سرعة الثقب، $v_h = \partial E_h(\vec{k}_h) / \partial \vec{k}_h$ ، في الدراسة، ثم تطبيق قانون نيوتن، الخ.

إن غياب شحنة سالبة في عصابة تكافؤ بسبب انتزاع إلكترون منها، يسمح بوصف ثقب بشحنة أولية موجبة؛ هذا يعني أن الثقوب تنقل شحنة كهربائية موجبة.

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

تناظر البلورات وخصائص الأطياف الإلكترونية:

Symmetry of Crystals and properties of Electron Spectra

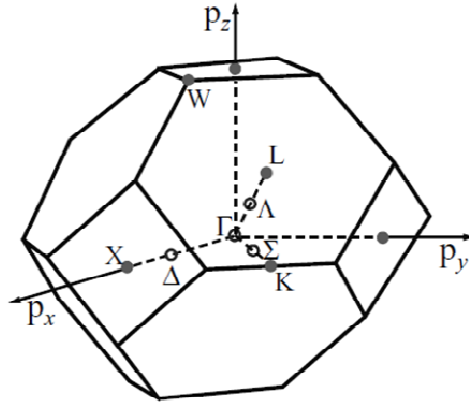
تُعَدُّ علاقات تبديد الطاقة، $E_\alpha(\vec{k})$ ، عادةً معقدة جداً ويمكن الحصول عليها فقط عددياً في سياق طرائق تقريبية. ومن حسن الحظ أن منطقة بريلوان تمتلك تناظراً يعكس مباشرةً التناظر في وحدة الخلية للبلورة في فضاء الإحداثيات.

- فإذا عادت بلورة ما إلى نفسها بفضل تحويلات على شكل دورانات مُحددة حول المحاور البلورية وانعكاسات مرآتية، فإن الحديث يدور عن التناظر النقطي للاتجاهات في البلورة.
- يولّد هذا التناظر في منطقة بريلوان بضعة نقاط بدرجة تناظرٍ عاليةٍ بالنسبة للتحويلات في هذه المنطقة في فضاء الشبكة المقلوبة $-\vec{k}$.
- وتتطابق دائماً النهايات الحدية لعلاقات تبديد 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 تقريب الأطياف الإلكترونية، بجوار النهايات الحدية، بمنشور التابع $E_\alpha(\vec{k})$ في متوالية بالنسبة للانحرافات عن النقاط التناظرية. ويمكن توصيف منشور ما ببضعة ثوابت تُعرّف

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

Symmetry point	Position of extremum in k-space	درجة التحلل Degeneracy
Γ	0	1
L	$\pm(\pi/a)[111], \pm(\pi/a)[\bar{1}11], \pm(\pi/a)[1\bar{1}1], \pm(\pi/a)[11\bar{1}]$	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 (9-4): منطقة بريلمان الأولى لبُورات مكعبة تظهر فيها النقاط Γ و L و X عالية التناظر.

مقلوب تنسور الكتلة الفعّالة:

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

حيث يرمز i و j للإحداثيات x و y و z .

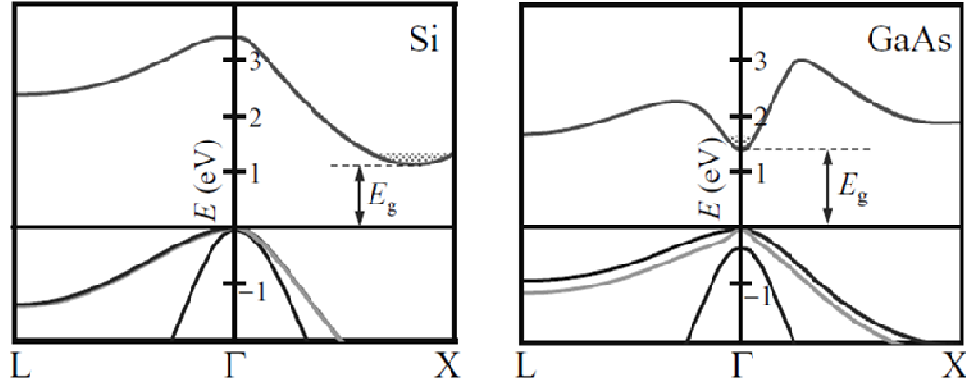
إذن، بفضل التناظر البلّوري تُختزل مسألة إيجاد الطيف الطاقي الإلكتروني $E_\alpha(\vec{k})$ بالخطوات الآتية:

(a) تحديد النقاط $\vec{k}$ عالية-التناظر لمنطقة بريلمان؛

(b) حساب المواقع الطاقية للنهايات الحدية؛

(c) تحليل الكتل الفعّالة أو المتحولات الأخرى لمنشور $E_\alpha(\vec{k})$ بجوار النهايات الحدية.

إن بنية منطقة بريلمان وتناظرها من أجل بُورات مكعبة من أنصاف نواقل المجموعة IV والمركبات III-V متشابهة جداً. يُظهر الشكل (9-4) منطقة بريلمان لهذه المواد نصف الناقلة حيث تحوي النقاط



الشكل (10-4): بنى عصابات الطاقة للسيليكون Si (عرض الفجوة الطاقةية 1.12 eV)
وزرنيخيد الغاليوم GaAs (عرض الفجوة الطاقةية 1.42 eV)

التناظرية 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 يُشار 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 مواقع النهايات الحدية للطاقة الإلكترونية في المركبات III-V، و Si ، و Ge .
يوضح الشكل (10-4) بنى عصابات الطاقة من أجل Si و $GaAs$:

- ✓ حيث يظهر فيه تبددات الطاقة على امتداد اتجاهين متناظرين للمتجهات الموجية $[111]$ (من Γ إلى L) و $[100]$ (من Γ إلى X).
- ✓ إذ يُؤخذ مبدأ حساب الطاقة، E ، في كل حالة صفرًا عند سقف أعلى عصابة تكافؤ تتوضع عند نقطة التناظر Γ من أجل كلتا هاتين المادتين $GaAs$ و Si ، الشكل (10-4).
- ✓ بما أن الإلكترونات تسعى لأن تكون بجوار النهايات الدنيا للطاقة، فيمكن عدّها متوضّعة في المناطق المنقطة في الفضاء $\vec{k}$ في الشكل (10-4).
- ✓ 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 ببضعة قيعان بأنصاف نواقل متعددة-القاع $Many-Valley$.

- إذ يوجد من أجل المركبات III-V قاع واحد فقط حول النقطة $\vec{k} = 0$ (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 تناظرٍ أخرى أيضاً يمكن أن تؤدي دوراً ملحوظاً في عمليات تحدث بعيداً عن التوازن.

- ✓ تفصل بين سقف عصابة التكافؤ وقاع عصابة الناقلية فجوات طاقةية $Energy\ Bandgaps$ ، E_g .

لنؤجل تحليل عصابات التكافؤ بعض الشيء **ونركز الآن على عصابات الناقلية**. تمتلك عصابات الناقلية تراكيب مختلفة من أجل مجموعات المواد المدروسة في هذه الفقرة. يكمن الفارق الرئيس $\rightarrow$ في توضّع 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. $\rightarrow$ والفارق ببساطة ليس كمياً؛ وإنما في حقيقة الأمر كيفياً، ويؤدي إلى سلسلة من النتائج المهمة المؤثرة في سلوك الإلكترونات.

فكما **وجدنا** سابقاً، **بمقدورنا** نشر منحنيات التبدد الإلكترونية $E_\alpha(\vec{k})$ في النقاط Γ ، و Δ ، و X، و L في متوالية بالنسبة للانحرافات عن النهايات الدنيا $\vec{k}_\beta$:

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

$\rightarrow$ لدينا أبسط حالة هنا من أجل النقطة Γ ؛ حيث تكون الكتلة الفعّالة متماثلة المناحي، m^* :

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

$\rightarrow$ ومن أجل النقاط Δ ، و X، و L، أي القيعان Δ ، و X، و L يمتلك مقلوب تنسور الكتلة الفعّالة

مركبتين مستقلتين فقط توافقان الكتلتين الطولانية، m_ℓ ، والعرضانية، m_t .

فعلى سبيل المثال: في حالة بلورة Si من أجل جملة إحداثيات يقع فيها المحور z على المحور **الذي يقع عليه** القاع Δ **المدرس**، والمحوران الآخران 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 الفعّالتان الطولانية والعرضانية، على الترتيب.

يعرض الجدول (4-4) ثوابت **عصابات** الطاقة من أجل أنصاف نواقل 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.

ووفقاً للشكل (9-4) تقع النقاط L عند حواف منطقة بريلوان، أي يقع فقط نصف كل قاع طاقة داخل

منطقة بريلوان الأولى. وهذا ما **خفّض** العدد الفعلي للقيعان إلى أربعة في Ge.

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

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

- ✓ فبعض هذه المركبات هي بلّورات بفجوة طاقية **مباشرة** *Direct* تسمى بلّورات **مباشرة**؛
- ✓ وبعضها الآخر بفجوة طاقية **غير مباشرة** *Indirect* تسمى بلّورات **غير مباشرة**؛
- ✓ وبالتالي يمكن إيجاد حد عصابة الناقلية من أجل عصابات الناقلية لهذه المواد عند النقطة Γ ، أو النقطة L ، أو النقطة X ؛ **إذ** يعرض الجدول (4-5) متحولات عصابات الطاقة من أجل ثلاث مجموعات من المركبات III-V؛ كما يُشير إلى الطبيعة المباشرة أو غير المباشرة لهذه المركبات.
- لندرس الآن عصابات التكافؤ: تُعدّ بنى هذه العصابات أكثر تعقيداً من بنى عصابات الناقلية.
- فمن أجل أنصاف نواقل المجموعة IV والمركبات III-V تملك عصابات التكافؤ عند النقطة $\bar{k} = 0$ انطباقاً عالياً، أي توجد بضعة عصابات تكافؤ لها نفس الطاقة عند هذه النقطة.

	InAs	GaAs	AlAs
Type of gap	Direct	Direct	Indirect
Lowest minima	Γ point	Γ point	X points
E_g (eV)	0.354	1.42	2.16
Electrons 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 (4-5): ثوابت
العصابات الطاقية من أجل
المركبات III-V في عائلة
الزرنيخ As.

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

الثلاث p للذرات المؤلفة للبلّورات.

→ إذن، إذا أهمل التأثير بين سبين

الإلكترونات وحركتها المدارية (أي ما

يسمى التأثير سبين- مدار *Spin-Orbit*

Interaction)، فيمكن الحصول على

ثلاث عصابات تكافؤ منطبقة؛ كل واحدة

منها ثنائية الانطباق أيضاً **بسبب سبين**

الإلكترون. في الواقع، يُسبب التأثير

(السبيني - المداري) انشطار هذه الحالات سداسية الانطباق؛ فهي تنشط عند النقطة $\vec{k} = 0$ إلى

✓ أربعة حالات بدرجة انطباق 4

✓ وحالتين بدرجة انطباق 2،

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

○ عصابات الثقب - الثقيل

○ وعصابات الثقب - الخفيف

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

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

أنصاف النواقل ذات الفجوة الطاقية 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 وجدنا في **مقرر الفيزياء الكمومية**، استناداً إلى أفكار ماكس بلانك Max Planck وألبرت اينشتاين Albert Einstein، أنه يمكن النظر إلى الإشعاع الكهرومغناطيسي (الضوء) على أنه تدفق من الفوتونات بقيم محددة للطاقة والاندفاع؛ تُعطى **بالمعادلتين** $E = \hbar\omega$ ، و $\vec{p} = \hbar\vec{q}$. إذ يمكن تفسير امتصاص الضوء وإصداره؛ كامتصاص وإصدار "دفقات" متقطعة "Discrete Portions" من الضوء أو؛ كفوتونات بطاقةٍ واندفاعٍ معينتين. لنطبق هذه النتائج على دراسة التأثيرات الضوئية - البلورية. فإذا امتص إلكترون فوتوناً بطاقة كافية أو أصدره، فيمكن الانتقال بين عاصبتي الناقلية 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 ووضعت الإشارة + (-) أمام الطرف الأيمن في المعادلة الثانية للدلالة على إصدار (امتصاص) فوتوني. الأطوال الموجية التي تم تقديرها على امتداد كامل المجال الطيفي الضوئي (من الضوء تحت

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

$$q = 2\pi / \lambda \text{ أصغر بكثير من المتجهات الموجية الإلكترونية، } |\vec{q}| \gg |\vec{k}_1|, |\vec{k}_2|;$$

إذ **تختصر** هذه الخاصية المعادلتين 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 الناقلية والتكافؤ في شروط

امتصاص الضوء وإصداره **بمتجهاتها الموجية**؛ ومن ثم يتغير المتجه الموجي الإلكتروني بشكل

طفيف جداً. يمكن تفسير عمليات تأثر الضوء - بلورة، في مخطط طاقة مشابه للمخطط الذي

يوضحه الشكل (4-10)، بمثابة انتقالات إلكترونية **شاقولية** Vertical بين العصابات الطاقية.

- ثمة استنتاج آخر يرشح من هذا التحليل، يكمن في أن الانتقالات **الفوتونية** بين العصابات

الطاقية ممكنة فقط عندما يكون الضوء **بكَمَّات طاقة** Energy Quanta تفوق الفجوة الطاقية،

$$\hbar\omega \geq E_g$$

- يفترض هذا الاستنتاج أن بلورة نصف ناقلة نقية **شفافةً ضوئياً** من أجل الضوء الذي يحمل طاقة

تحقق الشرط

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

حيث c سرعة انتشار الضوء في الخلاء.

- وفي هذا السياق، يُعدُّ المجال الطيفي **الواقع بجوار حدّ** امتصاص/إصدار الضوء مهماً للغاية من

أجل بعض تطبيقات الإلكترونيات 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 الناقلية والتكافؤ نهايتين دنيا وقصى، على الترتيب، عند نفس

النقطة Γ . فعلى سبيل المثال:

✓ يمكن أن ينتقل إلكترون من عصابة التكافؤ إلى عصابة الناقلية مباشرة 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 الناقلية في Si و Ge لا يكفي

إضافة كمية من الطاقة - أكبر من الفارق الطاقي الأدنى بين عصابتي الناقلية والتكافؤ - لتهييج

إلكترون، وإنما لا بد من أن تغيير اندفاعه أيضاً بكمية كبيرة (يمكن **مقارنتها مع تلك الكمية في**

منطقة بريلوان). يسمى نصف ناقل كهذا **بنصف ناقل ذي فجوة طاقية غير مباشرة**.

تخلص هذه الفقرة إلى أن بنية العصابات الطاقية لنصف ناقل تُحدد 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 تراكيب Si و SiGe على المستوى النانومتري، حيث قانون انحفاظ الاندفاع 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** ناقلٍ معيّن هي التي تُحدد خصائصه الكهربائية والضوئية؛ **فبنى عصابات الطاقة الثابتة** وغير القابلة للتعديل من أجل بلّورات نصف ناقلة متوافرة بشكل طبيعي؛ مثل Si و Ge الأحادي- الذرة و GaAs ثنائي- الذرة **تُحدّد** من تطبيقاتها.

❖ ولكن ثمة حلٌّ 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 توزّع الذرات المكونة لها بصورة دائمة، إلا أن التكنولوجيا المعاصرة تُسهّل **ضبط عدم الانتظام Disorder** هذا **جزئياً** وتُنتج بلّورات على درجة عالية من الجودة.

يمكن تفسير خصائص مثل هذه المواد **من خلال استعمال** بلّورات دورية مثالية تقريباً. لندرس خليطة مؤلفة من مركّبين:

▪ A بنسبة جزئية x

▪ و B بنسبة جزئية $1-x$.

فإذا كان **المركّب** A و B **بمثابة** شبكتين بلّوريتين متشابهتين فيمكن أن نتوقع أن تمتلك الخليطة A_xB_{1-x} البنية البلّورية ذاتها بثابت شبكة بلّورية، a_c ، يُحسب من **تركيب** ثابتي الشبكة البلورية للمادتين A، a_A ، و B، a_B ؛ وأبسط تركيب خطّي يحقق ذلك يعطي المعادلة (قانون فيغاراد 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 البلّورات 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 فيمكننا توصيف وسطاء محددة للخليطة **كتوابع** للنسبة الجزئية x .

يسمى هذا التقريب عادةً **تقريب البلّورة- الافتراضية Virtual-Crystal Approximation**.

○ فعلى سبيل المثال: يمكن تمثيل الفجوة الطاقية لخليطة بالمساواة $E_g^{\text{alloy}} = E_g(x)$. تُعطى مثل هذه التابعيات التقريبية في الجدول (4-6) من أجل المركبات III-V؛ 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 $Al_xGa_{1-x}As$ يُستبدل أخفض نهاية دنيا طاقية لعصابة الناقلة لزرنخيد الغاليوم GaAs في النقطة Γ بستة نهايات دنيا في زرنخيد الألمنيوم AlAs في النقطة X عند

ازدياد قيمة x ؛ في الواقع، بجوار $x \approx 0.4$ **تتحول الخليطة من مادة** بفجوة طاقة **مباشرة** إلى مادة بفجوة طاقة **غير مباشرة**: يوضح الجدول (4-7) **تابعيات الكتل الفعالة للمتغير** x من أجل نهايات دنيا طاقة إلكترونية مختلفة، وأيضاً من أجل ثقب 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 (4-7): 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 الطاقة من أجل الخلائط III-V.

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

5-4 التراكيب المتغايرة نصف الناقلة Semiconductor Heterostructures:

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

مجانبات العصابات الطاقة عند الوصلات المتغايرة Band Offsets at Heterojunctions:

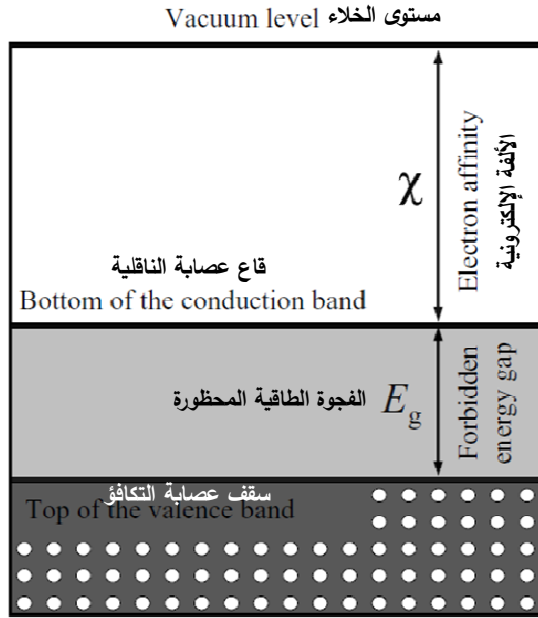
لندرس وصلةً بين مادتين نصف ناقلتين مختلفتين تُسبب

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

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

تُنتج هذه التغيرات الحادة انقطاعات (مجانبات *Offsets*) طاقة على هيئة "الدرجة Step".

لفهم الصفات المميزة الحديثة المبدئية التي نتجت من تغيرٍ طاقِيٍّ حادٍ في بنية عصابة الطاقة علينا الابتعاد عن الطريقة التي قمنا بدراستها في الفقرة السابقة، حيث **قمنا** **عند دراستنا** للعصابات الطاقة لأنصاف النواقل، بتحليل التراكيب الطاقة بدلالة مواقع نسبية للعصابات في أنصاف النواقل **حيث** لم تكن القيم المطلقة للطاقات **مهمةً في هذه الطريقة** وأُخذت بالحسبان المواقع النسبية فقط للعصابات الطاقة. ولكن، إذا انضمت مادتان مختلفتان إلى بعضهما البعض، فإن القيم المطلقة للطاقات تُصبح مهمة جداً. توجد طريقة بسيطة، يمكننا من خلالها مقارنة العصابات الطاقة لمواد مختلفة:



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

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

يسمى الفاصل الطاقى بين قاع *Bottom* عصابة الناقلية ومستوى الخلاء، χ ، الألفة الإلكترونية *Electron Affinity*. بتعبير آخر الألفة الإلكترونية هي الطاقة اللازم تقديمها لانتزاع إلكترون من قاع عصابة الناقلية إلى خارج المادة، أي إلى ما يسمى مستوى الخلاء. بهذه الطريقة، إذا علمنا الألفات

الإلكترونية من أجل مواد مختلفة، فإننا سنعرف قيم قيعان عصابات الناقلية بعضها بالنسبة لبعض. ❖ يمكننا بهذا التعريف للألفة الإلكترونية أن نحسب مقدار الانقطاعية *Discontinuity* في عصابة الناقلية عند وصلة متغايرة 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 $\Delta E_g = E_{g,A} - E_{g,B}$ الانقطاعية في الفجوة الطاقية من أجل الوصلة المتغايرة؛

و $E_{g,B}$ و $E_{g,A}$ 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 متغايرة مثالية.

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

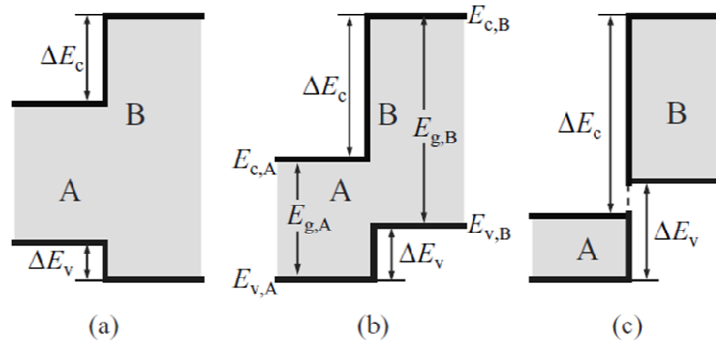
$$\Delta E_v(A/B) + \Delta E_v(B/C) + \Delta E_v(C/A) = 0,$$

حيث $\Delta E_v(A/B)$ انقطاعية عصابة التكافؤ عند السطح الفاصل A/B. إذن، من الممكن حساب مجانبات عصابات الطاقة من أجل وصلة من الوصلات الثلاث إذا عُلمت المتحولات العائدة للوصلتين المتتبعيتين.

- إن هذه القاعدة، ولسوء الحظ، **تفشّل** من أجل العديد من الأزواج نصف الناقلة؛
- **وأحد أسباب هذا الفشل يكمن في الطبيعة المتباينة للروابط الكيميائية في المواد المتجاورة.**
- **إذ أن تشكّل روابط كيميائية جديدة عند وصلة كهذه،** يُسبب انتقال شحنة كهربائية عبرها ومن ثم إعادة بناء للعصابات الطاقة، مما يؤدي لانهايار قاعدة الألفة الإلكترونية.
- وفي الوصلات المتغايرة الحقيقية يمكن للمجانبات الطاقة أن تتعلق بنوعية السطح الفاصل،
وشروط الإنماء، الخ.

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

- التراسف الأكثر شيوعاً هو من النوع **التباعدي "Straddling"**، كما يظهر في الشكل (12a-4)، حيث إشارة مجانبية عصابة الناقلية **تُخالف** إشارة مجانبية عصابة التكافؤ، ويقع أخفض الحالات الطاقة لعصابة الناقلية في نفس الجزء من البنية حيث يقع أعلى الحالات الطاقة لعصابة التكافؤ، وتُنسب هذه الحالة إلى ما يسمى ببنية متغايرة من **النوع-I**؛ ومن أكثر جمل الوصلات المتغايرة دراسةً من هذا النوع هي الجملة؛ $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ من أجل $x < 0.4$.
- يوضح الشكل (12b-4) مظهراً لبنية متغايرة حيث يقع قاع أخفض عصابة ناقلية في إحدى الجهتين وسقف أعلى عصابة تكافؤ في الجهة الأخرى بتباعٍ طاقٍ بين الفجوتين الطاقيتين عند الوصلة



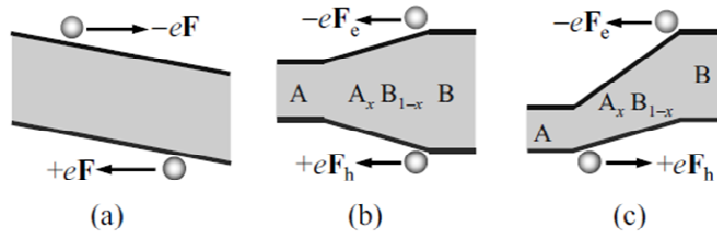
الشكل (12-4): ثلاثة أنواع من السطوح الفاصلة؛ النوع-I (a) والنوع-II (b) والتراسف مقطوع الفجوة الطاقة (c). تمت الإشارة إلى الفجوة الطاقة للمادتين A و B في الشكل (b).

أصغر من أخفض الفجوتين الطاقيتين "الحجميتين" (أي في العمق). وهذه الحالة تُمثِّلُ تركيباً متغائراً من النوع الجنف (النوع-II). يُعدُّ التركيب $\text{AlAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ من أجل $x > 0.4$ وبعض تركيب الـ $\text{Si}/\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ من هذا النوع.

■ يوضح الشكل (12c-4) تراصفاً ذي فجوة طاقية مقطوعة حيث يهبط في هذا التراصف قاع عصابة الناقلية، الواقع في إحدى الجهتين، إلى ما دون سقف عصابة التكافؤ الواقع في الجهة الأخرى. والتركيب يمثِّلُ هذا النوع من التراصف الطاقى بانقطاع واضح في الفجوة المحظورة عند السطح الفاصل من رتبة 150 meV.

أنصاف النواقل المتدرجة Graded Semiconductors:

أولاً- كثيراً ما تُستعمل أنصاف نواقلٍ متدرجة عوضاً عن تركيب متغايرة فجائية- حادة. ولتوضيح هذه الفكرة ندرس في البداية قطعة متجانسة من نصف ناقل، كأن تكون سيلكون مُطعم بانتظام، طُبِّق بين



الشكل (13-4): (a) يؤدي تطبيق الحقل الكهربائي الخارجي، F ، إلى إمالة عصابتي الناقلية والتكافؤ لنصف ناقلٍ؛ إنَّ القوتين $-eF$ و $+eF$ المؤثرتين في الإلكترون والثقب متساويتان بالقيمة ومتعاكستان بالاتجاه. (b) الاتجاه ذاته للقوتين $-eF$ و $+eF$ المؤثرتين في الإلكترون والثقب ناجم عن الحقل شبه الكهربائي في عصابة الناقلية، F_e ، وعصابة التكافؤ، F_h . (c) اتجاه القوتين $-eF$ و $+eF$ متعاكسان من أجل الإلكترونات والثقوب.

طرفيها حقل كهربائي.

○ وعندها يبدو مخطط عصابات الطاقة مشابهاً لذلك المخطط الذي يظهر في الشكل (13a-4) والذي يُمثِّلُ ببساطة بخطين متوازيين مائلين Tilted يوافقان حدّي عصابتي الناقلية والتكافؤ.

→ الفاصل بين الخطين هو الفجوة الطاقية لنصف الناقل؛

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

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

ثانياً- ينشأ ميلاً حدّي عصابتي الناقلية 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

الطاقة إلى نصف ناقل واسع الفجوة الطاقة توافق الوصلات المتغايرة الفجائية التي ظهرت في الشكلين (12a-4) و (12b-4) على الترتيب:

■ يتضح من الشكلين (13b-4) و (13c-4)، في حالة تراكيب متغايرة 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 يتوافر في البلورات المتجانسة؛ وهذا هو السبب الذي يقف وراء إمكانية استخدام تراكيب متغايرة متدرجة من أجل تصنيع نبائط جديدة حيث يُطلب توافر حقل كهربائي داخلي المنشأ. ومن المواد المستخدمة في نبائط التراكيب المتغايرة المتدرجة نذكر $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ و $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ حيث تتغير x في اتجاه النمو. التراكيب المتدرجة والقوى شبه الكهربائية المرافقة لها تُقدّم درجة حرية جديدة من أجل مُصمّم النبيلة وتسمح له بالحصول على مفاعيل كان يستحيل تحصيلها باستخدام حقول كهربائية خارجية (أو حقيقية) فقط.

6-4 التوافق الشبكي والتراكيب شبه المتغايرة:

Lattice-Matched and Pseudomorphic Heterostructures

سندرس الآن بعض المسائل الرئيسة التي تنشأ لدى تصنيع تراكيب متغايرة. بشكل عام، يمكن إنماء أي طبقة على أي مادة أخرى تقريباً؛ ولكن عملياً، جودة السطح الفاصل لمثل هذه التراكيب المنمّاة اصطناعياً يمكن أن تتغير بشكل كبير. حتى لدى تصنيع تركيب من مادتين من نفس المجموعة أو من مركبات تنتمي إلى العائلة ذاتها، يمكن أن تختلف مواد التركيب المتغاير المنمّي اصطناعياً كثيراً عن المواد الحجمية الموافقة؛ وقبل كل شيء تتعلق جودة المواد بجوار السطوح الفاصلة المتغايرة بنسبة ثابتي الشبكة البلورية لكلتا المادتين.

يمكن إيجاد ثوابت الشبكة البلورية من أجل بعض أنصاف نواقل المجموعة IV وأنصاف نواقل المركبات III-V في الجدول (8-4)؛ إذ تُمثّل كل الحالات المتوافرة في الجدول بلّورات مكعبة. ويمكن

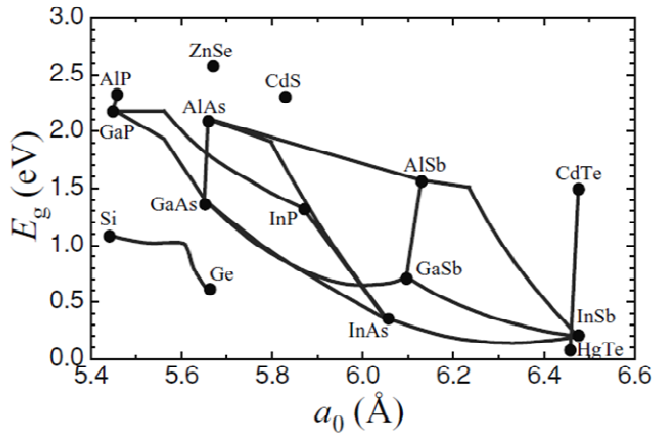
إيجاد ثوابت الشبكة البلورية من أجل بعض المواد الأخرى من الشكل (14-4). وتبعاً للشبابة البنيوي وثوابت الشبكة البلورية للمواد المؤلفة للتراكيب المتغايرة توجد فئتان من السطوح الفاصلة المتغايرة تختلفان عن بعضهما البعض بصورة جوهرية:

→ مواد متوافقة شبكياً Lattice-Matched

→ مواد متباينة شبكياً Lattice-Mismatched.

الجدول (8-4): ثوابت الشبكة البلورية من أجل مواد نصف ناقلة مكعبة الشبكة (عن الدرجة 300 K).

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

وقبل تحليل كلتا الفئتين سننيلط الضوء على عوامل أخرى تؤثر في جودة السطوح الفاصلة المتغايرة وفائدتها.

توافق التكافؤ Valence Matching:

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

إذا كان التوافق الشبكي العائق

الوحيد الذي يقف أمام تحديد جودة

تلك الوصلات، فإن الجملة Ge/GaAs

لا تعاني من هذه المشكلة وستكون جملة متغايرة 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 توافق ثابتة الشبكة البلورية فقط تبدو الجملة Ge/GaAs واعدة جداً والأكثر مثالية؛

■ ولكن من جهة أخرى، توجد مشكلة التوافق الكيميائي أمام هذا التركيب المتغاير:

○ فالروابط التساهمية بين Ge و Ga أو بين Ge و As تتشكل بسهولة، ولكنها تُعد ما يمكن تسميته

بالروابط اللامتوافقة (المتباينة) تكافؤياً Valence-Mismatched Bonds بمعنى أن عدد

الإلكترونات التي تُسهم بها الذرات لا يطابق العدد القانوني المطلوب - إلكترونات لكل رابطة

تساهمية، ولذلك، فإن الروابط بحد ذاتها ليست معتدلة كهربائياً.

○ لندرس على سبيل المثال سطحاً فاصلاً افتراضياً مثالياً موجهاً في الاتجاه (001) بين الجرمانيوم

Ge وزرنيخيد الغاليوم GaAs، حيث يقع Ge على يسار "المستوي الرياضي" و GaAs على يمينه،

كما يوضح الشكل (4-15).

○ في GaAs تُجلب ذرة As معها خمسة إلكترونات (مساهمةً بذلك بـ $\frac{5}{4}$ إلكترون في كل رابطة) وهي

مُحاطة بأربع ذرات Ga؛ تحوي كل منها ثلاثة إلكترونات (مساهمةً بذلك بـ $\frac{3}{4}$ إلكترون في كل

رابطة)، يُعطي مجموعها العدد الصحيح؛ المتمثل بالإلكترونين ($\frac{8}{4}$) لكل رابطة تساهمية Ga - As؛

ولكن عندما يكون لدى ذرة As، عند السطح الفاصل (001)، ذرتا Ge؛ بمثابة أزواج ارتباط، فإن

كل ذرة Ge تُسهم بالإلكترون واحد في كل رابطة، ما يُعد أكثر بنصف إلكترون مما يحتاجه الارتباط

($2 + \frac{1}{2} = \frac{10}{4} = 2 \times \frac{5}{4}$). يمكن القول باختصار، أن ذرة الـ As لا "تعرف" فيما إذا كانت جزءاً أساسياً

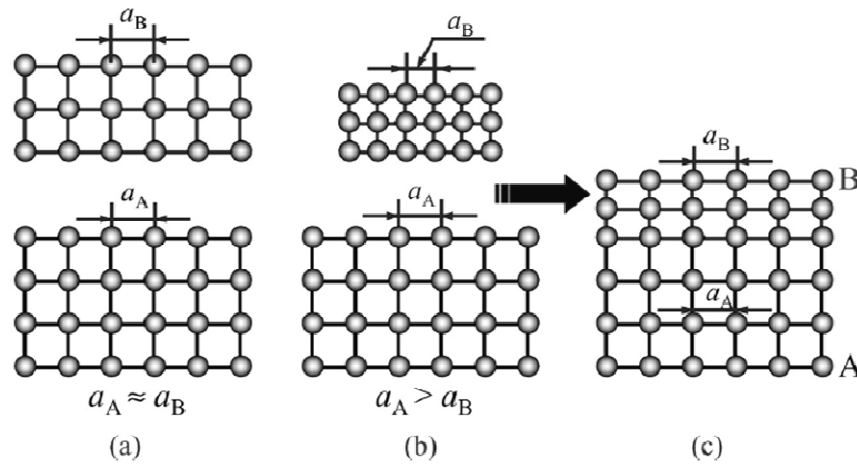
من مركب زرنيخيد الغاليوم GaAs أم أنها مانح في الجرمانيوم Ge؛

تخص الدراسة التي أجريت أعلاه السطح الفاصل ذي الاتجاه (001) المستخدم على نطاق واسع في التراكيب المتغايرة: إذ تتعلق شحنة السطح الفاصل **غير المتوافقة- التكافؤ**، في الواقع، بالاتجاهات البلورية. ولقد تبين أن السطح المثالي الفاصل (112) بين عناصر المجموعة IV والمركبات III-V لا يملك شحنةً بينيةً (شحنة ثنائية الطور). ويُعدُّ السطح الفاصل بين **فوسفيد الغاليوم** GaP المنمى على السيلكون Si مثلاً مهماً على ذلك؛ إذ يتصف بكثافة عيوب منخفضة كفايةً، ونتيجةً لذلك، يدخل في تركيب نبائط مختلفة منمأة على Si. وبعد هذه الملاحظات نعود من جديد إلى مناقشة دور التوافق الشبكي وأهميته.

المواد المتوافقة- شبكياً Lattice-Matched Materials:

إن ثوابت الشبكات البلورية للمواد المؤلفة للتراكيب المتوافقة- شبكياً **متطابقة تقريباً**، أي أن الثوابت البلورية تقع في حدود أجزاء مئوية صغيرة **بالنسبة لبعضها البعض**، ولا توجد مشكلة، بشكل عام، في إنماء تراكيب متغايرة بجودة عالية بمثل تلك الأزواج من المواد المتوافقة- شبكياً. يُقصد **"بالجودة 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 تخريب سريع وواسع الانتشار للبنية**. يوضح الشكل (16a-4) طبقة B مواءمة- شبكياً على ركيزة A. من المتوقع أن تُنمى الطبقة على الركيزة إذا انتمت مادتهما إلى نفس المجموعة وكانت طاقات الارتباط فيهما والبنى البلورية لهما متشابهة جداً.

تبعاً لمعطيات الشكل (14-4) والجدول (8-4) **تُعدُّ المنظومة AlGaAs/GaAs مثلاً لمادة مواءمة- شبكياً**. فهذه **المنظومة** تتصف بتباينٍ صغيرٍ جداً في ثوابت الشبكة البلورية، حيث يبلغ نحو 0.1% فقط،



الشكل (16-4): المواد المتوافقة شبكياً (a) والمواد المتباينة شبكياً (b)؛ البنية الناتجة هنا تكون منفصلةً شبه متوافقة شبكياً (pseudomorphic) إذا واثمت الشبكة البلورية للطبقة العلوية B الشبكة البلورية للركيزة A (c).

في كامل مجال النِسْبِ الممكنة للألمنيوم Al إلى الغاليوم Ga في AlGaAs؛

■ وبالنتيجة، يمكن إنماء مثل هذه التراكيب المتغايرة بحيث تكون خالية من الانفعال الميكانيكي والنواقص (كالعيوب مثلاً) الكبيرة.

■ ومن ثمّ تؤمن هذه التراكيب طريقةً عمليةً "لحياكة" بنى عصابات طاقة.

■ وإلى جانب هذه الوسطاء الإلكترونية المُحاكاة يمكن **لخصائص المرونة** والخصائص الشبكية البلورية الأخرى أن تكون مختلفة في الطبقات المكوّنة لهكذا تركيب متغاير متوافقٍ - شبكياً.

المواد المتباينة شبكياً Lattice-Mismatched Materials:

توصف حالة التراكيب المتباينة - شبكياً بتباينٍ شبكي محدودٍ *A Finite Lattice Mismatch* (أي) بوجود فارق بين ثوابت الشبكات البلورية؛ إذ يوضح الشكل (4-16b) هذه الحالة.

○ إذا حاولنا موازنة هذه الشبكات البلورية فإنّ انفعالاً ما يتولد في مستوي الإنماء وينشأ عدم انتظامٍ على طول محور الإنماء؛ فنحصل بنتيجة ذلك على طبقة منفصلة بتشوهٍ شبكيٍ ما.

○ ويمكن أيضاً توصيف التركيب المتباين - شبكياً **بالتباين النسبي**، a_{re} ، بين ثابتي الشبكتين البلوريتين للركيزة، a_A ، والطبقة الفوقية، a_B :

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

لندرس تشوهاً مرناً لشبكة بلورية يمكن توصيفه بمتجه الانزياح النسبي $\bar{u}$:

يُعرّف هذا الانزياح كيفية انتقال أي نقطة شبكة $\bar{r}$ إلى موقعٍ جديدٍ $\bar{r}' = \bar{r} + \bar{u}$ ، بنتيجة التشوه حيث يمكن أن تتشوه مناطق مختلفة من البلورة بطرائق مختلفة. إذن، يتعلق التشوه بالإحداثيات؛ $\bar{u} = \bar{u}(\bar{r})$ ؛ فالتشوه ليس متجانساً.

في الواقع، المهم هنا الانزياحات النسبية فقط، فهي تتعيّن بتنسور التشوه الآتي:

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

والتنسور u_{ij} يمتلك المركبات الآتية:

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

حيث يرمز i و j للمركبات x و y و z ؛ و $\zeta_i = x, y, z$ من أجل $i = 1, 2, 3$ ، على الترتيب.

وندرس هنا المركبات القطرية *Diagonal Components* فقط لتنسور الانزياح u_{ij} ، التي بمقدورها أن تُعيّن تغيراً في حجم البلورة من V إلى V' ناتجاً من الانفعال (التشوه النسبي) الذي تعرّضت له:

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

يمكن أيضاً التعبير عن كثافة طاقة المرونة (طاقة المرونة في وحدة الحجم) للبلورة 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 تعميم لعلاقة الطاقة الكامنة لوسط مرن متماثل المناحي.

ثوابت المرونة c_{11} و c_{44} مسؤولة عن **انزوتروبية** (لاتناحي) البلورات، ولهذا السبب تساوي الصفر من أجل وسط مرن متماثل المناحي، ولذلك تُستعاد في هذه الحالة معادلة **الكثافة الطاقية** لوسط مادي ثلاثي - البعد الآتية المؤلفة من حدّين، 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 ثلاثية البعد - كثافة وحدة حجم الوسط و Λ معامل المرونة للوسط) **بوضع** $\Lambda = c_{11}$.

يُعرّف **تنسور الإجهاد Stress Tensor** بدلالة كثافة طاقة المرونة U بالنسبة لمركبات تنسور - الانفعال **Strain-Tensor** (الإزاحة):

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

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

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

حيث $\vec{N}$ متجه عمودي على السطح و $\vec{f}$ قوة خارجية مطبقة على السطح.

■ تكفي هذه المعادلات لحساب الإجهاد في الطبقة A المنمّاة على ركيزة B متباينة - شبكياً: لتكن

a_A و a_B ثابتا الشبكة البلورية لهاتين المادتين، على الترتيب.

■ نفترض في هذه الدراسة أن كلتا المادتين بلورات **مكعبة** وأن اتجاه الإنماء على طول الاتجاه

[001].

■ إذا اتخذت الطبقة A دورية الشبكة البلورية للركيزة B، فإن الإجهاد - **المستوي** الحاصل في

الطبقة يساوي

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

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

■ نحسب 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 تباين ثوابت الشبكة البلورية.

إنَّ هذا الانفعال يؤدي إلى نوعين من المفاعيل:

أولاً- يمكن أن يُولد نواقصاً وعيوباً مختلفة

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

التركيب المتغايرة المنفعلة زائفة التباين الشبكي: Strained Pseudomorphic Heterostructures

ندرس هنا النواقص Imperfections التي تولدت بانفعالٍ ناتجٍ من تباينٍ شبكيٍّ: لفهم طبيعة تشكُّل النواقص في بنية طبقية سندرس الطاقات المميزة لهذه البنية؛

→ وقبل كل شيء، **يجب أن تمتلك** الطبقة المنمَّاة على ركيزة بشبكة بلورية متباينة عنها- شبكياً

طاقة مرونة إضافية، E_{el} ، تنتج من انفعال الطبقة هذه.

→ **وهذه الطاقة** تابع لسماكة الطبقة المنمَّاة، d ، وتزداد بازديادها؛ وفي أبسط حالاته، عندما يكون

الانفعال منتظماً، يمكن حساب طاقة المرونة من كثافتها، U :

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

حيث S مساحة الطبقة.

→ ومن جهة أخرى، يتطلب توليد **عيوب التباين الشبكي** Misfit Defects بعض الطاقة؛ نرمز لها

بالرمز E_{im} ؛

→ فإذا كانت طاقة المرونة الإضافية أكبر من الطاقة المرتبطة **بهذا النوع** من النواقص،

$E_{el}(d) > E_{im}$ ، فإن الجملة ستسترخي إلى حالة جديدة بطاقة أخفض، **وتتولد** عندها **نواقص**.

هذا يعني، أنَّ طاقة الانفعال الإضافية سببٌ فيزيائيٌّ رئيسٌ **لعدم استقرار وتخريب** التركيب

المتغايرة المُصنَّعة من موادٍ **بتباين كبير** في ثوابت الشبكة البلورية.

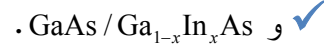
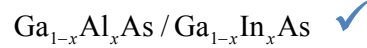
→ بما أن قيمة E_{im} تبقى محدودةً حتى في **الطبقات الرقيقة** من أجل سماكات معيّنة، فإننا نحصل على $E_{el}(d) < E_{im}$ ، وهذا يعني **عدم توافر** طاقة انفعال كافية ومن ثمّ **لن تتولّد النواقص** ويمكن أن تكون مثل هذه التراكيب المنفعلة المتغايرة **عالية الجودة**.

→ ولذلك، في بعض التقريبات، توجد من أجل كل زوج من المواد سماكة حرجة للطبقات، d_{cr} ؛ فإذا كانت $d < d_{cr}$ ، فإنّ التباين - الشبكي يُعدّل بانفعال الطبقة من دون توليد عيوب؛ تسمى جمل الطبقات الموافقة بالتراكيب المتغايرة **زائفة التباين الشبكي** *pseudomorphic Heterostructures*.

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

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

→ ومن الأمثلة على جمل كهذه نذكر التركيبان



→ في الواقع، تُستخدم هذه التراكيب المتغايرة **لتحسين الخصائص المميزة لما يسمى بترانزستورات** **مفعول الحقل** FETs ذات الوصلات المتغايرة.

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

من الممكن أحياناً إنماء جمل - خالية من العيوب بسماكات طبقيّة **تفوق السماكة الحرجة**، غير أن استقرار مثل هذه **الجمل قلق** Metastable (جمل شبه مستقرة)، مما يؤدي إلى تخريب النسيطة 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 المتغايرة **مستقرة**؛ فعلى

سبيل المثال: في حالة الجملة الطبقيّة 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 مستقرة من أجل طبقات رقيقة كافية. يوضح الشكل (17-4) حالات الانفعال المدروسة سابقاً؛ كتابع للنسبة x (نسبة الجرمانيوم Ge) في طبقات سيلكون الجرمانيوم $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ النمّاة على ركيزة سيلكونية Si: يتألف **مخطط الطور** الذي يدرس تغيرات السماكة الحرجة للطبقة لدى تغير نسبة الجرمانيوم Ge فيها من ثلاث مناطق:

- I. طبقات انفعال بعيوب عندما تكون سماكاتها **كبيرة**،
- II. وطبقات انفعال غير متوازنة (شبه- مستقرة) من دون عيوب وبسماكات **وسيطية**،
- III. وطبقات انفعال متوازنة ومستقرة من دون عيوب وبسماكات **صغيرة**؛

ووفقاً لهذه النتائج لا يمكن إنشاء طبقة Ge

مستقرة، بسماكة تزيد عن $10 \text{ \AA}$ تقريباً، على ركيزة Si (إذ يبلغ التباين الشبكي حدّه الأقصى).

لندرس الجملة Si/Ge بتفصيل أكبر:

○ تُعدّ هذه الجملة جديرة بالإهتمام لكونها

فتحت آفاقاً جديدة أمام تكنولوجيا السيلكون Si والتطبيقات القائمة عليه.

○ تُظهر المعطيات في **الجدول** (8-4) أن

التركيب المتغايرة القائمة على مواد Si و

Ge يجب أن تُصمّم بحيث تكون زائفة

التباين الشبكي دوماً.

→ **فقبل كل شيء، تتعلق** استقرارية هذه التركيب

المتغايرة Si/Ge زائفة التباين الشبكي وجودتها

بقوةٍ بسماكات الطبقات المنفعلة.

✓ يمكن في صناعة التركيب Si/Ge إنشاء أعداد معينة من الطبقات Si و Ge الأحادية- الذرة

(أي بسماكات من رتبة طبقة ذرية واحدة).

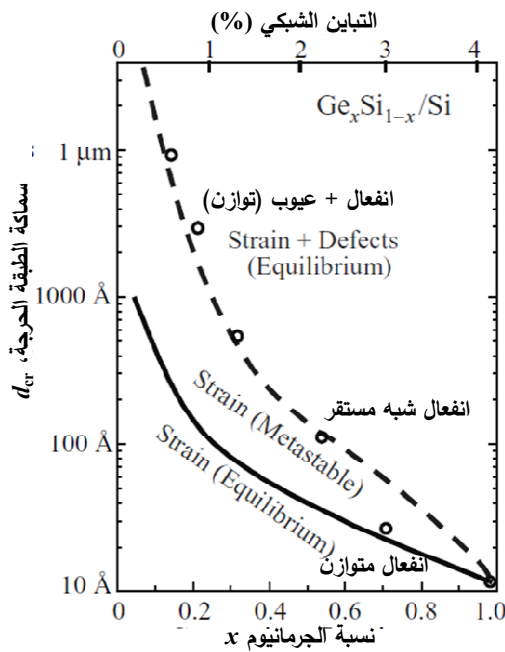
✓ إذن، يمكن توصيف السماكات الطبقيّة بأعداد هذه الطبقات الأحادية.

✓ ليكن n عدد الطبقات الأحادية من Si و m عدد الطبقات الأحادية من Ge؛ تُعرف الجملة

Si_n/Ge_m ؛ بالشبكة الفائقة *Superlattice*.

→ **والعامل الثاني المهم**، الذي يُحدد جودة هذه التركيب، **يكن في مادة الركيزة** التي تُنمّى عليها هذه

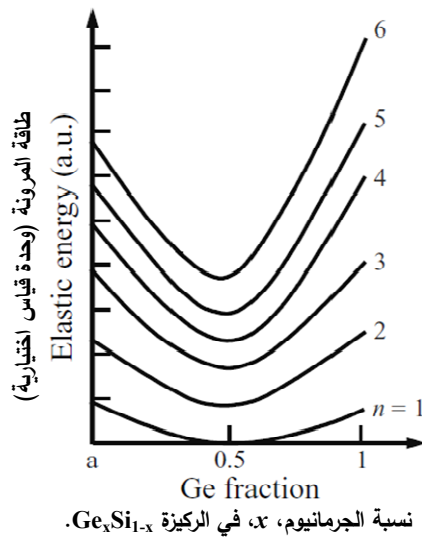
الشبكات الفائقة، حيث درسنا حالة الطبقات $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ النمّاة على ركيزة Si، راجع الشكل (17-4).



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

لتصنيع شبكات Si/Ge فائقة **يجري اختيار الركائز** أحياناً إماً خلائط $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ وإماً GaAs. لندرس $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ بمثابة ركيزة:

- **تتعلق طاقة المرونة لجملة منفصلة بتركيب الخليطة المؤلف للركيزة.** والشكل (18-4) يوضح هذه التبعية من أجل أعداد مختلفة من الطبقات الأحادية من أجل حالة متناظرة، $n = m$. ووفقاً للدراسة السابقة **تزداد طاقة المرونة بازدياد سماكات الطبقات المنفصلة** من أجل مادة ركيزة معطاة؛ وبسبب ذلك، يمكن استخدام شبكات فائقة ببضعة طبقات أحادية $2 \leq (n, m) \leq 5$.
- يوضح الشكل (18-4) أيضاً تبعية معقولة لطاقة الانفعال لتركيب الخليطة المستعملة في مادة الركيزة؛ فمن المتوقع أن تكون طاقة الانفعال دنيا من أجل قيم x المتأرجحة بين 0.4 و 0.6.



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

→ لقد تبين أن معظم التوزيعات المتجانسة على الطبقات تحدث من أجل خليطة Si/Ge عندما $x \approx 0.5$. ومن وجهة النظر هذه، تكون الركائز $\text{Ge}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ هي المفضلة، → غير أن هذه النتائج تتعلق بقوة 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 ومثالياتها.

بعض التراكيب المتغايرة المتوافقة شبكياً :Lattice-Matched Heterostructures

لنعود مرةً أخرى إلى الشكل (14-4) ونناقش التراكيب المتوافقة شبكياً بتفصيل أكبر. يمكننا أن نحدد من الشكل (14-4) الثوابت الشبكية البلورية لمركبات مختلفة. ويمكننا أن نرى وقبل كل شيء أن الجملة GaAs/AlAs فريدة من نوعها لتطابق قيم ثوابتها البلورية تقريباً. **ومن الممكن بلوغ توافق شبكي** من أجل حالات أخرى، إمّا بدمج مركبات ثنائية العنصر ومركبات ثلاثية العنصر، وإمّا باستعمال مركبات ثلاثية-ثنائية تمتلك نسباً مناسبةً لأصناف ذرية ضمن كل طبقة، فعلى سبيل المثال:

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

$Ga_{0.47}In_{0.53}As$ ، والتي تكون من أجلها نسبة Ga إلى In في الطبقة GaInAs مساويةً $\frac{47}{53}$ ؛

✓ ومن أجل نسبٍ أخرى، الطبقة GaInAs ليست متوافقة-شبكياً مع InP.

✓ أضف إلى ذلك، تتنافس مادة $Ga_{0.51}In_{0.49}P$ واسعة الفجوة الطاقية مع مادة GaAs ضيقة الفجوة الطاقية.

وفي الختام تجدر الإشارة إلى أن إمكانيات ضبط فجوات الطاقة والمجانيات الطاقية على نطاق واسع من أجل الإلكترونات والثقوب والكتل الفعّالة الإلكترونية والثقبية أيضاً توفّر أساساً **لهندسة** عصابات الطاقة. **إذ من الممكن** من خلال هذه الهندسة، تصميم تراكيب متغايرة عالية الجودة وتصنيعها بخصائص كهربائية وضوئية مستهدفة. إذا تعذّر بلوغ الخصائص المستهدفة باستعمال مركبات متوافقة شبكياً فمن الممكن استخدام تراكيب منفصلة زائفة التباين الشبكي.

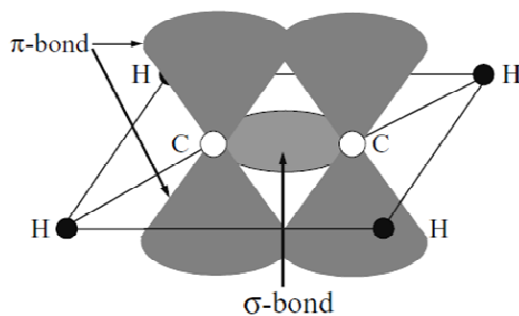
7-4 أنصاف النواقل العضوية: Organic Semiconductors

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

- ديودات عضوية مُصدرة للضوء،
- ودارات إلكترونية تُشكّل في طبقات مرنة ميكانيكياً،
- وشاشات عرض بلّورية،
- ونبايط إلكترونية جزيئية حديثة،
- ونبايط معالجة المعطيات قوامها أنابيب الكربون النانوية،
- ونبايط إلكترونية- حيوية.

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

- يمكن ترسيب هذه الجزيئات العضوية على سطوح بتصاميم خاصة باستعمال تقنيات سيتمّ توصيفها لاحقاً (في الفصل 5)، إذ تُشكّل هذه التقنيات طبقات نموذجية بأبعاد نانومترية.
 - إذن، يمكن تصنيع طبقات نشطة رقيقة جداً في النبايط بحيث يُختزل زمن انتقال حاملات الشحنة عبرها، مما يجعل منها نبايط بأداء سريع جداً.
 - هناك الكثير من البوليميرات العضوية التي تُعدّ مرنةً بحيث يمكن أن تُصنع نبايط إلكترونية وإلكترونية- ضوئية على أساس أفلام رقيقة مرنة مُحضّرة من هذه البوليميرات.
 - إذ تُمثّل شاشات العرض المرنة؛ كشاشة الكمبيوتر التي يمكن لفها في قلم، أحد التطبيقات الحديثة للجزيئات العضوية في الإلكترونيات والإلكترونيات- الضوئية.
- برزت أهمية الجزيئات العضوية، التي شكّلت بوليميرات، من حقيقة أنّ آلن هيغر Alan Heeger، وآلن ماك- ديارميد Alen MacDiarmid، وهيدكي شيراكاوا Hideki Shirakawa فازوا بجائزة نوبل للسلام



الشكل (4-19): رسم تخطيطي لإيثين 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 **بيّنوا كيفية** تحضير عينات نقية جداً من البولي - أسيتيلين *Polyacetylene*

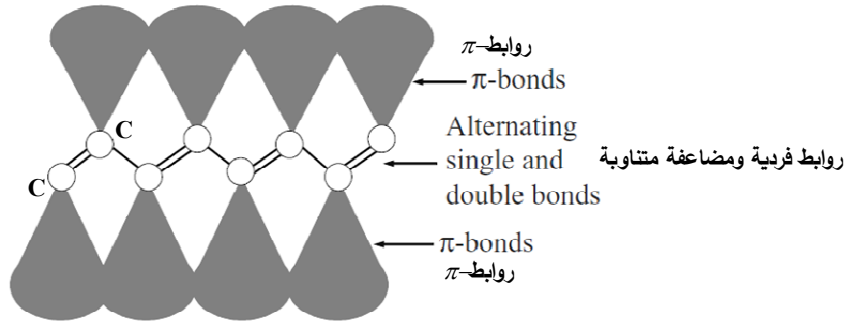
→ واكتشفوا طرائق "تطعيمها" بالبروم *Bromine* من خلال تعريضها لبخار اليروم.

→ واكتشفوا أنه يمكن **زيادة الناقلية** الكهربائية النوعية للبولي - أسيتيلين **بسبعين مرة!**

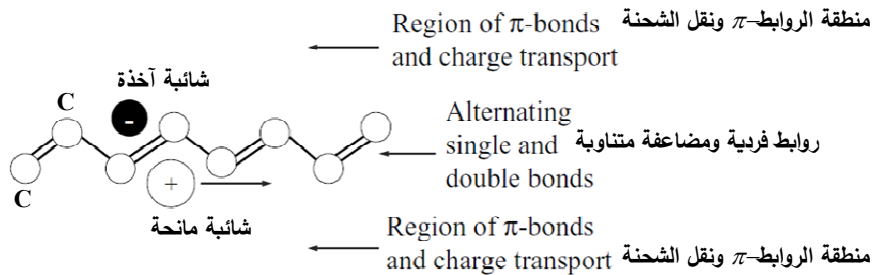
→ ولكي نفهم كيف فعلوا ذلك، ندرس الروابط σ - والروابط π في **كربوهيدرون بسيط**؛ كالإثنين C_2H_4 ، Ethene، كما يوضح الشكل (4-19).

✓ فالروابط σ - **الموضعية** تؤدي إلى ترابط ذرتي الكربون في الكربوهيدرون البسيط (الإثنين هنا). والروابط π - **الممتدة** اكتشف وجودها في العديد من الكربوهيدرونات؛ إذ يُقال عن هذه الجزيئات أنها جزيئات مقترنة بروابط π - .

✓ **تنتشر** الروابط π - الممتدة في الفراغ **على طول الجزيء**، ولذلك فهي مشابهة للروابط الطاقية الممتدة التي تشكّلت عند اجتماع الذرات لتكوين بلورة. إذن، هذه الروابط π - الممتدة تفتح الطريق أمام نقل الشحنة الكهربائية على طول السلسلة البوليميرية.



الشكل (4-20): بوليمير بهيكل كربوني Carbon-Backbone يمتلك روابط زوجية وفردية متناوبة بين ذرات كربون؛ تمتلك البوليميرات المقترنة وفق الروابط π - توابع موجية ممتدة تُسهّل نقل الشحنة على طول السلسلة؛ البولي - أسيتيلين مثال على ذلك.



الشكل (4-21): بوليمير مقترن بالروابط π - (الروابط π - غير ظاهرة في الرسم) بشائبة آخذة. الذرة الآخذة مثل البروم أو اليود، تجذب وتقنص أحد الإلكترونات الموجودة في الحالات π - الممتدة وتُسبب منطقةً ينقصها شحنة إلكترونية، أي تُنتج ثقباً. والإلكترون مقيد نسبياً بالمقارنة مع الثقب الذي ينتقل على طول البوليمير.

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

تختلف الفوارق بين مستويات الطاقة باختلاف البوليمير (الكربوهيدرون)، مما يُمكننا من إنتاج بوليميرات ناقلة للتيار الكهربائي **بخصائص كهربائية وضوئية مختلفة**؛ إذ **تتصف** البوليميرات المقترنة وفق الروابط π - (مثل البولي - اسيتيلين) **بتراكب** المدارات π التي تنقل شحنة كهربائية.

→ يوضح الشكل (4-21) **تطعيم بوليمير مقترن بروابط π بشائبة آخذة**؛ حيث تنتزع الذرة الآخذة إلكترونات من البوليمير وتتركه بنقصٍ بشحنة سالبة، أي أنه مشحون بشحنة موجبة - ثقب (يُدرس التطعيم بتفصيل أكبر في الفقرة 5-3).

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

→ **ينتشر البولارون على طول الجزيء بطريقة تُشابه إلى حدٍ ما انتشار الثقب في نصف ناقل.**

→ **في الواقع، يسلك البولارون سلوك جسيمة (محبوبة) موجبة بكتلة فعالة تختلف عن كتلة الإلكترون.** يُلاحظ من أجل البوليميرات؛ مثل البولي - اسيتيلين، أن **حركية الثقب عالية** و**الناقلات الكهربائية الناتجة قريبة من ناقلات الفلزات.**

→ **إذن، يؤدي التطعيم في البوليميرات المقترنة وفق الروابط π إلى ناقلات كهربائية تجعل منها مفيدة في النبائط الإلكترونية.**

8-4 المواد النانومترية الكربونية – الأنابيب النانوية والفلورينات:

Carbon Nanomaterials: Nanotubes and Fullerenes

سندرس في هذه الفقرة أهدافاً نانومترية جديدة – مواداً نانومترية قوامها الكربون؛ وهي تشمل ما يسمى أنابيب الكربون النانوية والفلورينات. تُبدي هذه المواد النانوية خصائص غير اعتيادية، وعلى وجه الخصوص، **تُبدي أنابيب الكربون النانوية خصائص فلزية، ونصف ناقلة، وعازلة** وتُعدّ واحدةً جداً من أجل تطبيقها في الإلكترونيات النانوية.

قبل اكتشاف المواد النانوية القائمة على الكربون لم يكن معروفاً إلا شكلين من الكربون الصلب: **الماس والغرافيت**. فالماس مادة عازلة للكهرباء بفجوة طاقة إلكترونية كبيرة جداً (6 eV). ويمكن تطعيم الماس بذرات من الفوسفور P وعندها يجب دراسته كنصف ناقل واسع فجوة الطاقة، كما أنه نصف ناقل بفجوة طاقة غير مباشرة. وعلى العكس من ذلك، **الغرافيت** نصف فلز. إنّ الخصائص الإلكترونية والبنوية (تراكيب عصابات الطاقة) لكلتا هاتين المادتين ليست واحدةً جداً من أجل التطبيقات الإلكترونية الشائعة، ولكن يمكن استخدام خصائص الماس – النصف الناقل بفجوة طاقة واسعة في إلكترونيات – درجات الحرارة العالية.

Carbon Nanotubes: الأنابيب النانوية:

في الواقع، **تملك أنابيب الكربون النانوية** شكل صفائح معزولة وملفوفة ومن دون قطب مؤلفة من ذرات الكربون. إذ يمكن أن تكون أقطار الصفائح الأسطوانية الشكل **بضعة نانومترات فقط**. وهذه الأنابيب النانوية هي أشياء صغيرة جداً تُبدي الكثير من التراكيب والخصائص المختلفة. ليس لهذه الأنابيب النانوية مشابهاً جهرياً على غرار أنصاف النواقل الحجمية التي أستخدمت؛ كمشابه لتراكيب 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 اللتان Scanning Tunneling Microscopy** سندرسهما في الفصل القادم. إذن،

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

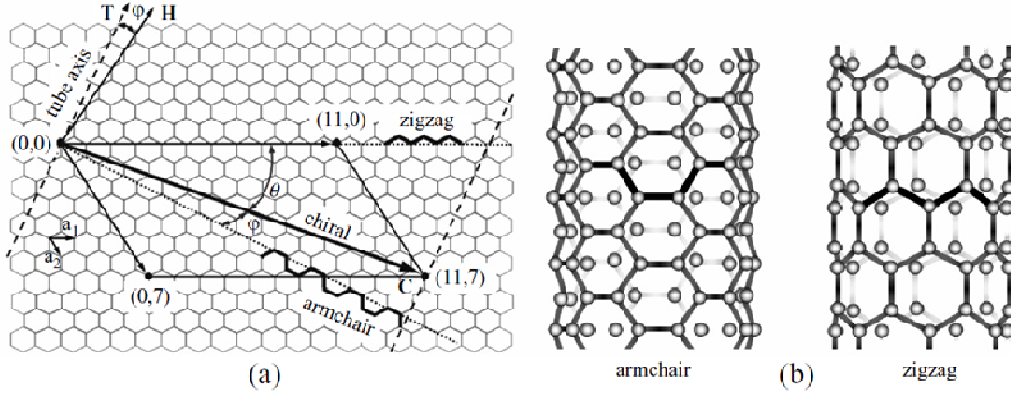
→ **ويتكوّن** أنبوب نانوي أحادي الجدار خال من العيوب من أسطوانة وحيدة

→ **ويوصّف** بقطر الأنبوب وبكمية تُعرف بما يسمى **الحلزنة Helicity**.

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

ليكن $\vec{a}_1$ و $\vec{a}_2$ متجهي الشبكة البلورية للغرافين و n و m عدداً صحيحان. يوصف قطر وحلزنة الأنبوب النانوي بشكلٍ وحيدٍ بالمتجه

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



الشكل (22-4): (a) العلاقة بين الشبكة البلورية الكربونية السداسية وكيراليته أنابيب الكربون النانوية. يمكن إنشاء أنبوب الكربون النانوي من صفحة فردية من الغرافيت تسمى بالغرافين بلف الصفحة على طول متجه اللف C .
(b) أجزاء من أنابيب كربون نانوية كرسية ومتعرجة الشكل.

- الذي يصل بين مواقع بلورية متكافئة في صفحة الغرافين ثنائية-البعد.
- تُقَدَّر $\bar{a}_{1,2}$ هنا بوحدات $a_0\sqrt{3}$ ، حيث a_0 المسافة الفاصلة بين ذرتي كربون؛ $C-C$.
- باستعمال المتجه $\bar{C}$ يمكن بناء أنبوب كربون نانوي بلف صفحة الغرافين بطريقة يتطابق وفقها موقعان متكافئان من الشبكة البلورية السداسية مع بعضهما البعض.
 - يُعَيَّن متجه اللف، $\bar{C}$ ، **الموضع النسبي** لهذين الموقعين.
 - إذ يصل متجه اللف $\bar{C}$ في الشكل (22a-4) بين المبدأ $(0,0)$ والنقطة ذات الإحداثيات $(11,7)$ ، ومن ثمَّ يتشكل أنبوب نانوي يُرمز له بالدليلين $(11,7)$.
- ✓ يسمى مثل هذا الأنبوب **أنبوب الكرسي** *Armchair Tube* (اختصاراً لشكل الأنبوب الذي تأخذ حلقاته شكل كرسي عندما ننظر إليه وهو واقفاً) إذا تساوى الدليلان n و m ؛
- ✓ ويسمى أنبوب التعرج ("الزكزاك") *Zigzag Tube* (اختصاراً لشكل الأنبوب الذي تأخذ حلقاته شكل خط متعرج عندما ننظر إليه وهو واقفاً) إذا كان الدليل m صفراً.
- ✓ إذ تؤدي متجهات اللف على طول الخطوط المنقطعة إلى تشكل أنابيب لها شكل الزكزاك أو شكل الكرسي.
- ✓ أما كل زوايا اللف الأخرى فتؤدي إلى أنابيب كيراليته (لامنتظمة مراتياً) *Chiral Tubes* التي زاوية لُفِّها تُعطى إمَّا بالنسبة للاتجاه المتعرج θ وإمَّا بالنسبة لاتجاه الكرسي $\theta = 30^\circ - \varphi$.
- ✓ كلتا الزاويتين؛ الزاوية θ و **زاوية اللف** (زاوية الكيراليته) φ تقعان في المجال $0^\circ \leftarrow 30^\circ$ نتيجةً للسلوك السداسي الضلع للشبكة البلورية الكربونية ثنائية-البعد للغرافين.
- ✓ **تُعامد** الخطوط المتقطعة في الشكل (22a-4) **متجه اللف**، $\bar{C}$ ، وتتحرك باتجاه محور الأنبوب المُشار إليه بالمتجه $\bar{T}$.

✓ والمتجه المتواصل $\vec{H}$ يكون عمودياً على الاتجاه الكرسي ويُعَيَّن اتجاه الصفوف السداسية المجاورة الأقرب.

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

✓ **يمكن بناء وحدة الخلية** لأنبوب نانوي من خلال إيجاد متجه الشبكة البلورية الأصغر $\vec{T}$ الذي يصل بين نقاط متكافئة للشبكة البلورية. ويمكن تبين أن هذا المتجه يُعطى 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 الجرافين البلورية؛ و q يُعَيَّن **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 السداسية، N ، في وحدة الخلية إلى:

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

و يُعطى نصف قطر الأنبوب، 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 كيرالييتي عام، أن عدد الذرات المحتواة في خلية الواحدة كبير جداً؛

→ فعلى سبيل المثال: **يملك الأنبوب (7, 8)** نصف قطر يساوي نحو 0.57 nm ويحوي 676 ذرة في وحدة الخلية.

→ لقد أخذنا بالحسبان، عند تعيين عدد الذرات، أن كل **مُسَدَّس يحوي ذرتي كربون**:

$$2N = 676 \text{ ومن ثمَّ عدد الذرات يساوي } N = 338, n = 8, m = 7, n - m = 1, q = 1.$$

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

يوضح الشكلان (23-4) و (24-4) صوراً لأنابيب كربون أحادية-الجدار معزولة **بمقدرة 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 تتصف بتباعدٍ بين ذرات الكربون يساوي

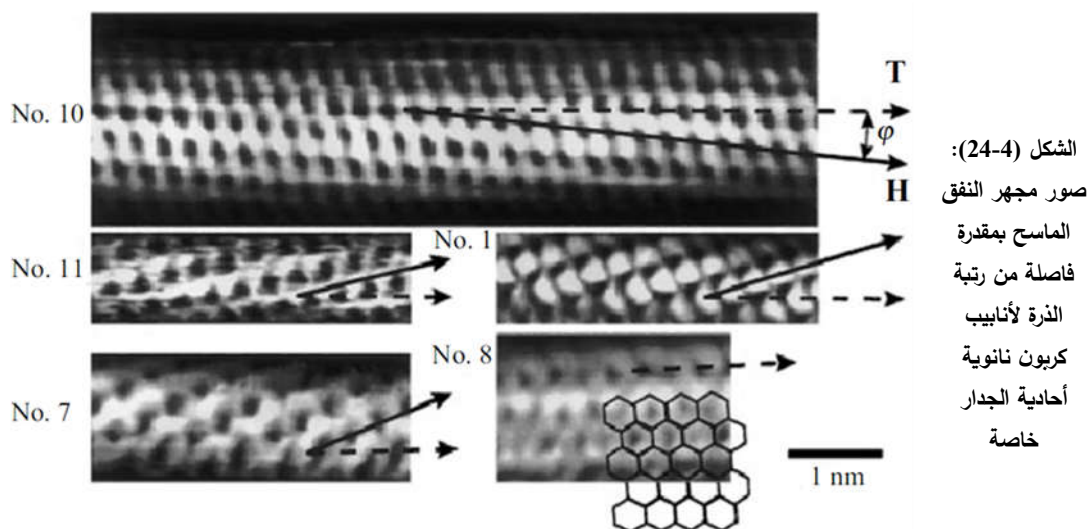
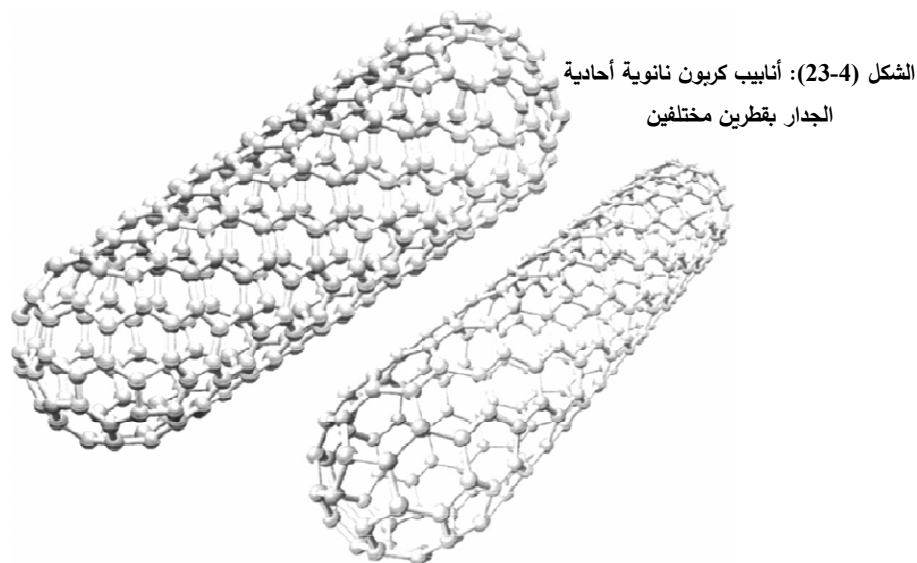
$$a_0 \approx 0.14 \text{ nm}$$

إن صورة شبكة بلورية كهذه تجعل تحديد هوية كيرالياتية الأنبوب ممكناً. تُمثّل الأسهم المتقطعة $\bar{T}$ في الشكل (24-4) محور الأنبوب والأسهم المتواصلة $\bar{H}$ تشير لاتجاه الصفوف السداسية الأضلاع الأقرب إلى هذا المحور؛ قارن ذلك مع الشكل (22a-4).

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

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

✓ جرى رسم الشبكة البلورية السداسية أعلى الصورة 8 للتأكيد على أن بنية الكرسي اللاكيرالياتية تُطبق من أجل هذه الحالة.



في أنابيب الكربون النانوية **بمقدور الإلكترون الانتشار بحرية فقط** في اتجاه محور الأنبوب. **فالنقل الإلكتروني** أو الثقبي في هذه التراكيب **يملك** خصائص **نقل أحادي-البعد** ويمكن توصيف الحاملات بمتجه موجي **أحادي-البعد** k . ويمكننا اعتبار الطاقات الإلكترونية، كما من أجل أي بنية دورية، بمثابة جملة عصابات طاقة مرتبطة بالمتجه الموجي k .

- يمكن بناء عصابات الطاقة لأنبوب نانوي **أحادي-الجدار** من عصابات الطاقة **للغرافين** الذي يوضحه الشكل (22a-4).
- ومن أجل حالة أنبوب كربون **متعدد-الجدار** يمكن بناء عصابات الطاقة من عصابات الطاقة لطبقة من **الغرافيت** تمتلك سماكة مساوية لسماكة جدار الأنبوب النانوي.
- في الواقع، لنفرض أن **عصابات الطاقة للغرافين** تأخذ الشكل $E_N(\vec{K})$ ، حيث $\vec{K} = \{K_x, K_y\}$ المتجه الموجي ثنائي البعد. يمكننا أن نستخدم بدلاً من K_x و K_y مساقط $\vec{K}$ على محور الأنبوب، $\vec{T}$ ، ومتجه اللف، $\vec{C}$ ؛ K_C و k ، 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 بريلوان. وهذا ما يُسبب **"تكمية"** مسقط المتجه الموجي ثنائي البعد $\vec{K}$ على المتجه $\vec{C}$:

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

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 **تنشطر** إلى عددٍ من العصابات الجزئية الأحادية البعد، N_1 .
 - أضف إلى ذلك، يتعلق سلوك الانشطار بنوع اللف، أي بالقيم (n, m) العائدة للأنبوب النانوي. وعندها يمكن إجراء **تصنيف** لهذه البلورات الأحادية البعد؛ **كفلز**، أو **نصف ناقل**، أو **عازل**.
 - إذ من المرجح الحصول على خصائص متنوعة من أجل قيم مختلفة للثنائية (n, m) . والنظرية الأكثر دقة تتوقع ما يأتي:
- ✓ **إذا** كان الفارق $(n-m)$ **قابلاً للقسمة على ثلاثة**، فإن الأنابيب الكربون النانوية - أحادية الجدار تكون من طبيعة **فلزية**؛

✓ وبخلاف ذلك تكون طبيعتها **أنصاف نواقل بفجوات طاقة تتعلق بقطر الأنبوب النانوي**:

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

حيث E_{C-C} طاقة الارتباط لذرتي كربون،

و a_0 المسافة الفاصلة بين ذرة كربون وأخرى،

و d قطر الأنبوب النانوي.

والقياسات المباشرة تؤكد هذه الدراسات.

إذ تأكدت على وجه الخصوص، أن **فجوة الطاقة** من أجل الأنابيب نصف الناقلة ترتبط بقطر الأنبوب النانوي **ارتباطاً خطياً عكسياً** وأن معامل التناسب يتفق جيداً مع التوقعات النظرية.

ويتضح أن كلا نوعي حاملات الشحنة متوافران في هذه الأنابيب، أي أن الإلكترون والثقب مسؤولان عن الناقلية الكهربائية للأنابيب.

وبشكلٍ مشابهٍ للخصائص الإلكترونية **تتعلق الخصائص الميكانيكية للأنابيب النانوية** بالخصائص الميكانيكية **لصفحة الغرافيت** المفردة بشكل كبير جداً. بما أن صفحة الغرافيت متينة جداً في الاتجاه المستوي، فمن المرجح أن تمتلك الأنابيب ثابتة متانةٍ مشابهةٍ على طول محور الأنبوب.

■ لقد وجد فعلياً، أن **معاملات المرونة للأنابيب النانوية**، وبخلاف الخصائص الإلكترونية، **لا تتأثر** **لا بقطر الأنبوب ولا بالزاوية الكيراليته تقريباً**؛

إذ أن قيم هذه المعاملات قريبة منها من أجل صفحة 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 تلاحظ استجابة الأنابيب النانوية للتشوهات الكبيرة.

→ فعلياً، معظم المواد القاسية تشغل عندما يبلغ **الانفعال**، δ (راجع **المعادلة (4-26)**)،

لديها نحو **1%** أو حتى أقل، بسبب ولادة العيوب.

→ ولكن بمقدور أنابيب الكربون النانوية **تحمل انفعال قصي حتى 15%** قبل أن تتكسر.

وهذا ما يضمن، إلى جانب المتانة العالية، **قوة قصٍ حدية** لأنبوب نانوي مفرد **أكبر بنحو**

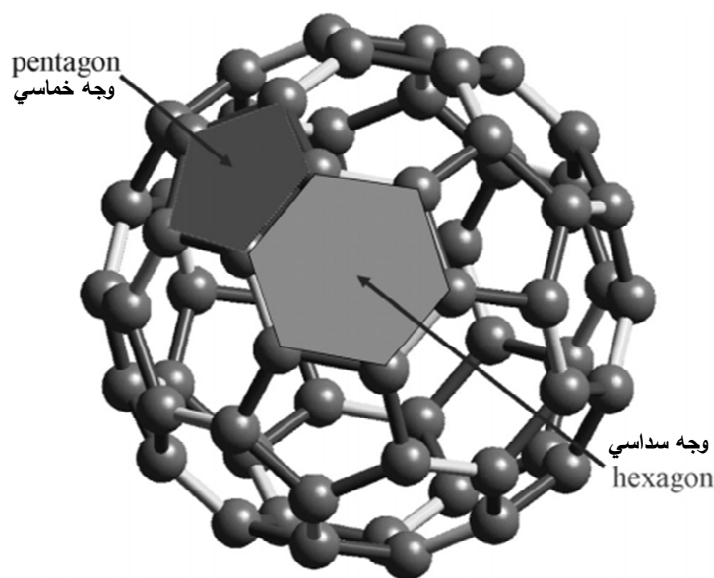
300 إلى 400 مرة من قوة القص الحدية للفولاذ.

خلاصة الكلام، تُمثّل 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 الإلكترونية. فهي تُصنّع كأنصاف نواقل؛ إمّا بناقلية إلكترونية وإمّا بناقلية ثقبية. وتستطيع هذه الأنابيب الالتصاق بالفلزات، وتبيّن أن أنواعاً مختلفةً من تقنيات المعالجة تمكنت من تصنيع نبائط إلكترونية من أنابيب كربون نانوية.

وعلى أثر اكتشاف أنابيب الكربون النانوية أُتفق 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 **تراكيب طبقية- ثنائية البعد غير متماثلة المناحي**. تسمى تراكيب 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 الواعدة، لاسيما في الإلكترونيات النانوية.

فلوينات كريات بكي Buckyball Fullerenes:

سندرس الآن ما يسمى فولورين كرية بكي- الشكل الرابع الرئيسي للكربون النقي ويُعدّ واحداً من أفضل الأشياء النانومترية في علم النانو والشكل (4-25) يوضح أحد مظاهر كرية بكي. **وبالتعريف الفولورين جزيء** صيغته الكيميائية C_{60} وقطره نحو 1nm ويتألف من 60 ذرة كربون **تشغل مواقعاً متكافئة** حيث ترتبط كل ذرة كربون بثلاث ذرات أخرى وتوجد **روابط C-C أحادية ومضاعفة** حيث تبلغ **أطوالها** 0.146 nm و 0.140 nm **على الترتيب**، مما يعني أنّ هذه الروابط متطابقة عملياً. تُمثّل هذه الروابط في الشكل (4-25) بخطوط رمادية **فاتحة وغامقة**. وبهدف تشكيل كرية بكي أقرب ما يمكن إلى المثالية **تنتظم** أقرب مجاورات ذرات الكربون في **مخمسّات ومسدّسات**؛ يُحاط كل مخمسّ في بنية الكرية الخارجية **بخمسة مسدّسات**. تتألف بنية الجسم المتعدد الأوجه- المقطوعة ("المشطوفة") Truncated Icosahedron الموضحة في الشكل (4-25) من 12 وجهاً خماسياً و 20 وجهاً سداسياً **تغطي** الرؤوس الـ



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

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

بفضل شكل الجسم المتعدد الأوجه "المشطوفة" يمكننا وصف الحالات الطاقة الإلكترونية لفولورينات بكي من خلال تصنيف الحالات الكمومية التي تم تحصيلها من أجل كمون متناظر كروياً (راجع الفقرة 3-3) وأبسط الذرات (راجع الفقرة 4-3)، حيث وجدنا عندها أنه يمكن تصنيف الحالات الطاقة الإلكترونية من خلال الأعداد الكمومية للإندفاع الزاوي (الأعداد الكمومية المدارية l).

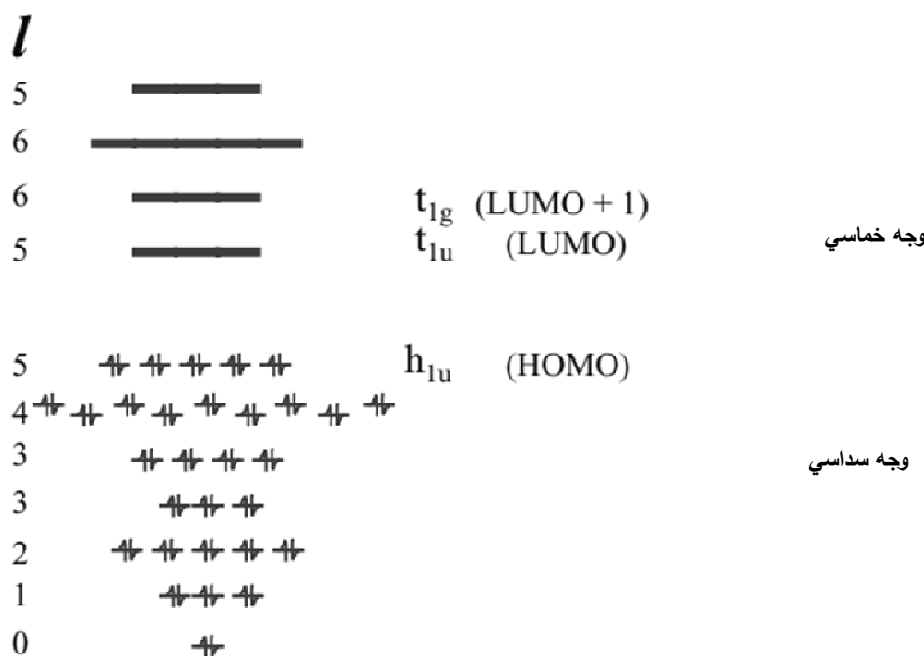
→ يبلغ عدد إلكترونات التكافؤ في الفولورين الستيني، C_{60} ، 240 إلكترونًا، 180 منها منخرطة في المستوى الطاقى الرابط- σ العميق نسبياً، مما يعني أن الخصائص الإلكترونية للفولورين تتعین بصورة أساسية بالإلكترونات الستين المتبقية والمسؤولة عن الروابط π ،

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

→ أمّا الإلكترونات العشرة المتبقية فتتملأ المستوى الطاقى ذي العدد الكمومي المداري $l=5$. فعلياً يبلغ العدد الكلي لهذه الحالات 22 إلكترونًا: $2(2l+1) = 22$. يمكننا القول الآن وبثقة أن الجسم المتعدد الأوجه "المشطوفة" يختلف عن الكرة ويتصف بدرجة تناظر أخفض.

→ يمكن تفسير هذا التناظر المنخفض بانشطار الحالات l - إلى ثلاث مجموعات، يوضحها الشكل (4-26) (ترمز الرموز h_{lu} و t_{lu} و t_{lg} إلى أنواع مختلفة للتناظر).

→ فالمستويات الطاقة الخمسة الأخفض (مع استبعاد الانطباق السبيني) تتسع للإلكترونات العشر

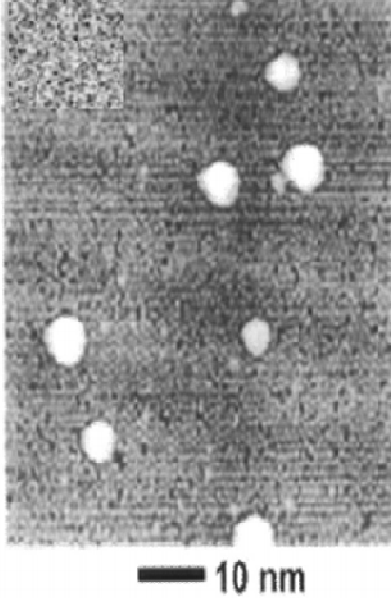


الشكل (4-26): مخطط الحالات الطاقة لـ 60 إلكترون تكافؤ في جزيء الفولورين.

المتبقية ويمكن النظر إليها على أنها أعلى المدارات الجزيئية المشغولة HOMO.

→ أمّا المجموعتان الأخريتان للحالات $l=6$ فترتفعان بشكل ملحوظ؛ إذ تكوّن إلى جانب الحالات

$l=6$ أخفض المدارات الجزيئية الشاغرة LUMO.



الشكل (4-27): صورة لجزيئات فولورين
أُمُتِرت على سطح سيلكوني بتراكيز منخفضة.

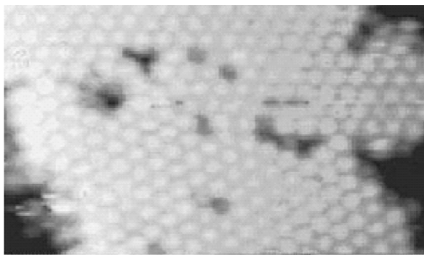
يمكن من حيث المبدأ تعديل الخصائص الإلكترونية لجزيء فولورين منفرد باستبدال ذرة كربون C بذرة أخرى تمتلك عدداً أكبر أو أقل من إلكترونات التكافؤ. ويمكن النظر إلى مثل هذا الإجراء على أنه شكل من أشكال التطعيم؛ مثال ذلك، الفولورين الأزوتي ذي الصيغة الكيميائية $C_{59}N$ حيث تُستبدل ذرة كربون C بذرة أزوت N.

إنّ وجود مدارات جزيئية شاغرة من أجل C_{60} يُفسّر تأثير التآثر الجزيئي (التفاعل المتبادل بين الجزيئات) لكريّات 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 تُشكّل كريّتا فولورين الجزيء الثنائي $C_{60}-C_{60}$

بطاقة ترابط تساوي نحو 0.27 eV. **فكوى فاندرفالس المتماثلة تؤمن تآثر وامتزاز الفولورينات على**

سطوح مواد مختلفة. والشكل (4-27) يُظهر صورة لجزيئات فولورين أُمُتِرت على سطح سيلكوني Si. وبما أنّ قوى فاندرفالس ضعيفة نسبياً، فإن جزيئات الفولورين تنتشر بسهولة على السطح ويمكنها أن تُشكّل جزراً متراسة بتراكيز كبيرة، كما يوضح الشكل (4-28).

إنّ كريّات بكي نفسها تُشكّل بلورات مكعبية متركزة الوجوه FCC (في درجة حرارة الغرفة) بطاقة تماسك كبيرة (1.6 eV ~ لكل جزيء). من المهم الإشارة إلى أنّ ثابت الشبكة البلورية للبلورة C_{60} يأخذ قيمة كبيرة غير اعتيادية، تبلغ نحو 1.42 nm.



الشكل (4-28): تُشكّل الفولورينات بنية سدائية
بتراكيز كبيرة على سطح.

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