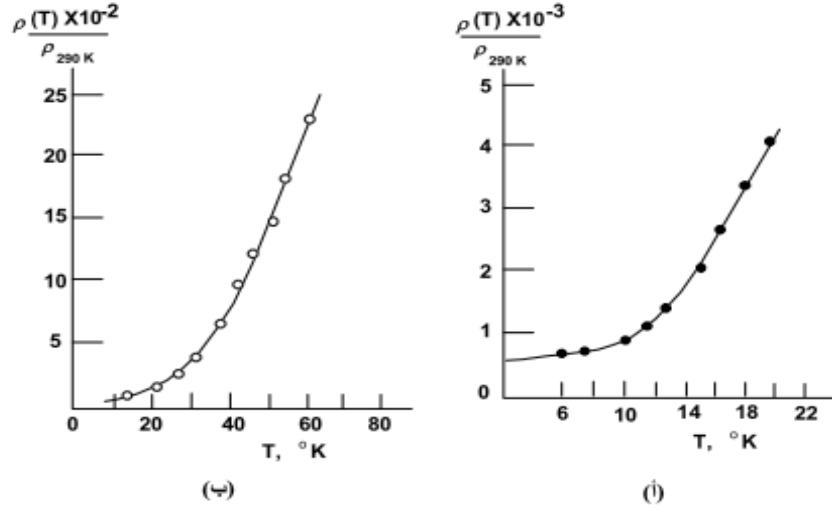


اعتماد التوصيلية الكهربائية على درجة الحرارة:

تتغير التوصيلية الكهربائية للفلز مع درجة حرارته ويوصف هذا التغير عادة بتغير المقاومة النوعية ρ

مع درجة الحرارة



اعتماد المقاومة النوعية لفلز الصوديوم على درجة الحرارة: (أ) في مدى درجات الحرارة المنخفضة، (ب) في مدى درجات الحرارة المرتفعة.

لتفسير هذا السلوك، نستخدم التعبير الرياضي للمقاومة النوعية:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m^*}{Ne^2\tau}$$

في الحقيقة، أن زمن التصادم τ هو مقدار احتمالية تشتت الإلكترون (بواسطة التصادم) في وحدة الزمن، بمعنى لو أن $\tau = 10^{-16} s$ فإن الإلكترون يتعرض لـ 10^{16} تصادمًا في الثانية الواحدة. ولكن كما بينا من قبل أن الإلكترون يعاني من التصادمات بسبب عدم كمال البناء البلوري وبسبب وجود الشوائب، حيث يمكن تقسيم أسباب عدم كمال البناء البلوري إلى صنفين:

الصنف الأول هو نتيجة اهتزاز أيونات الشبكة (الفونونات) حول مواضع اتزانها نتيجة الإثارة الحرارية للأيونات.

الصنف الثاني هو تعددية العيوب الساكنة مثل الشوائب الغريبة والعيوب البلورية.

مما سبق يتضح أن احتمال تشتت الإلكترون هو مجموع احتمالات تصادم الإلكترون مع فونون واحتمال تصادمه مع عيب بلوري وبالتالي يمكن كتابة زمن التصادم على الصورة،

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_{ph}}$$

حيث يكون الحد الأول في هذه المعادلة نتيجة الشوائب وهو لا يعتمد على درجة الحرارة. و الحد الثاني نتيجة الفونونات والذي يعتمد على درجة الحرارة T . وبالتعويض من المعادلات السابقة:

$$\rho = \rho_i + \rho_{ph}(T) = \frac{m^*}{Ne^2} \frac{1}{\tau_i} + \frac{m^*}{Ne^2} \frac{1}{\tau_{ph}}$$

وهكذا نلاحظ أن المقاومة النوعية عبارة عن جزئين:

الجزء الأول (ρ_i) يكون نتيجة التشتت بواسطة الشوائب (وهو لا يعتمد على درجة الحرارة) ويسمى **المقاومة النوعية المتبقية (المتاخرة)**. اما الجزء الآخر من المقاومة النوعية فينتج من التشتت بواسطة الفونونات وهذا الجزء يعتمد على درجة الحرارة ويسمى **المقاومة النوعية المثالية**، والذي يعني المقاومة النوعية للعينة النقية. هذه القاعدة المتمثلة في معادلة المقاومة النوعية اعلاه تسمى بقاعدة ماتثيزين (Matthiessen rule).

عند درجات الحرارة المنخفضة فإن التشتت بواسطة الفونونات يكون صغيرا ويمكن إهماله وتكون المقاومة النوعية $\rho \approx \rho_i$ وهي قيمة ثابتة.

و مع ارتفاع درجة الحرارة فإن التشتت بواسطة الفونونات يصبح ذا قيمة فعالة وبالتالي فإن $\rho_{ph}(T)$ تزداد وهذا يسبب زيادة في المقاومة الكلية. بينما عندما تكون درجة الحرارة عالية بالقدر الكافي يصبح هذا التشتت سائدا وتكون المقاومة النوعية $\rho \approx \rho_{ph}$ ، أي ان، في مدى درجات الحرارة المرتفعة تزداد المقاومة النوعية زيادة خطية مع درجة الحرارة.

و من المتوقع أن المقاومة النوعية نتيجة الشوائب، ρ_i ، تزداد مع زيادة تركيز الشوائب N_i ، حتى لو كان هذا التركيز صغيرا. مع العلم أن $\rho_{ph} \gg \rho_i$ عند التركيز الواطئ للشوائب ماعدا عند درجات الحرارة المنخفضة.

السعة الحرارية وفقاً لنموذج الإلكترون الحر:

في نموذج غاز الإلكترون الحر يتم التعامل مع الكثرونات التوصيل كجسيمات حرة تخضع لقوانين الميكانيك الكلاسيكي. و حسب النظرية الحركية للغازات فإن الجسيم الحر المتزن عند درجة الحرارة T يمتلك متوسط طاقة مقدارها $(\frac{3}{2}k_B T)$. لذلك فإن متوسط الطاقة لكل مول يكون: $(\langle E \rangle) = N_A (\frac{3}{2}) k_B T = \frac{3}{2} R T$

(N_A) عدد افوكادرو، ($R=N_A k_B$) الثابت العام للغازات. وعليه، تكون السعة الحرارية للإلكترونات بالشكل:

$$C_e = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} R$$

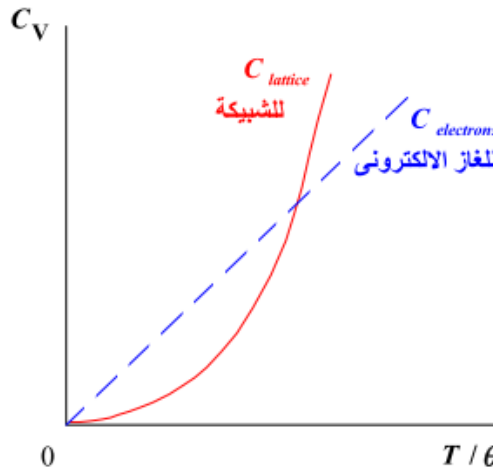
ويمكن كتابة السعة الحرارية الكلية للمعدن متضمنة الفونونات بالصورة:

$$C = C_{ph} + C_e$$

عند درجات الحرارة العالية تصبح المعادلة السابقة بالشكل التالي:

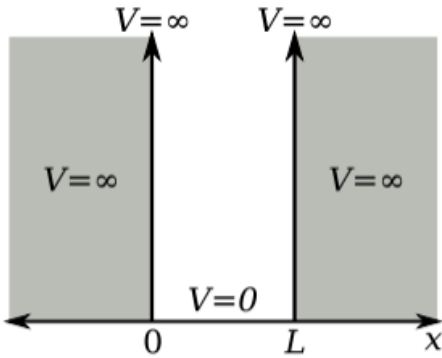
$$C = 3R + \frac{3}{2} R = 4.5 R$$

تبين النتائج العملية ان السعة الحرارية للمعدن تساوي ($3R$) تقريبا عند درجات الحرارة العالية تماما كما في حالة المواد العازلة، بينما تبين القياسات الدقيقة (والتي تستبعد مشاركة الإلكترونات في السعة الحرارية الكلية) ان (C_e) تكون اقل من القيمة التقليدية ($\frac{3}{2} R$) بمعامل قدره 10^{-2} ، ولكشف هذا التناقض يجب التحول الى بعض المفاهيم الكمية (استخدام الميكانيك الكمي).



مقارنة السعة الحرارية للشبيكة مع السعة الحرارية للغاز الإلكتروني.

النظرية الكمية للإلكترونات الحرة: نظرية سمرفيلد



تعالج هذه النظرية وضع الإلكترون الموجود في بئر جهد

لانهائي طاقة الجهد له داخل المعدن ثابتة او تساوي صفر والطاقة

الكلية تساوي الطاقة الحركية. حيث يعتبر المعدن هنا كصندوق جهد

يتحرك داخله الغاز الإلكتروني الحر وطاقة إلكتروناته تكون مكممة

وفقاً لحلول معادلة شرودنجر.

استطاع سمرفيلد استخدام مبدأ الانفرد (الاستبعاد) لباولي لحل المشكلات التي عانت منها نظرية

درود ، والاختلاف الرئيسي بين النظريتين هو:

النظرية الكلاسيكية لـ درود استخدمت طاقة الإلكترون على أساس توزيع ماكسويل-بولتزمان، من

العلاقة التالية:

$$f(E) = \frac{1}{Ae^{E/KT}}$$

بينما النظرية الكمية لسمرفيلد اعتمدت التوزيع الكمي لفيرمي ديراك، كما يلي:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/KT} + 1}$$

طبقاً لميكانيك الكم فان طاقة الإلكترون في المعدن تكون مكممة (عند درجة حرارة $0^\circ K$) وحسب مبدأ

لباولي للاستبعاد، فان الكترونين اثنين فقط يختلفان بالعزم المغزلي يشغلان كل مستوي طاقة كما في الشكل

التالي (أ). والمعادلة توزيع فيرمي تخضع لمبدأ لباولي للانفراد، ويدعى اعلى مستوي طاقة مشغول

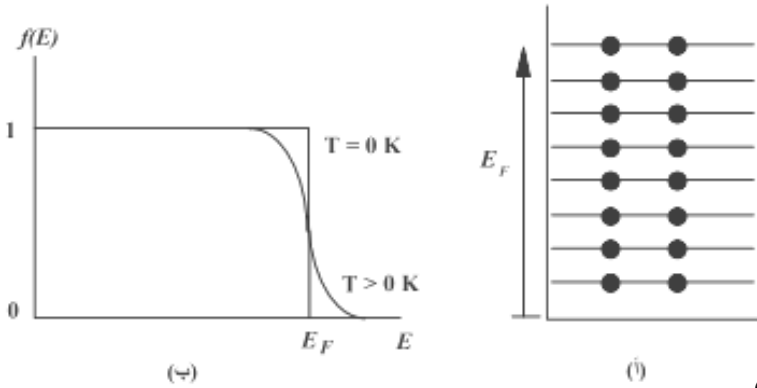
بالإلكترونات بمستوي فيرمي E_F وحسب علاقة فيرمي أعلاه فان:

$$\text{when } T = 0K \Rightarrow f(E) = 1 \Leftrightarrow E \leq E_F$$

$$T = 0K \Rightarrow f(E) = 0 \Leftrightarrow E \geq E_F$$

$$T = 0K \Rightarrow f(E) = \frac{1}{2} \Leftrightarrow E = E_F$$

تدل المعادلات السابقة على ان مستويات الطاقة التي تقع اسفل مستوى فيرمي E_F تكون ممتلئة تماما بينما تكون المستويات اعلى مستوى فيرمي فارغة تماما كما في الشكل التالي (ب).



أ- مليء مستويات الطاقة بالالكترونات طبقا لمبدأ باولي

ب- دالة توزيع فيرمي للطاقة عند الصفر المطلق وعند درجة حرارة اعلى من الصفر المطلق

تسمى طاقة اعلى مستوى مشغول بطاقة فيرمي Fermi energy ومستوي الطاقة بمستوي فيرمي Fermi level ويتم وصف توزيع الالكترونات بدالة الطاقة تسمى دالة توزيع الطاقة energy distribution function وهي تمثل احتمال وجود الالكترونات عند طاقة معينة. عندما ترتفع درجة حرارة النظام ($T > 0^{\circ}K$) فان الطاقة الحرارية تثير الالكترونات ويتغير شكل دالة التوزيع حسب دالة توزيع فيرمي-ديراك أعلاه كما في الشكل (ب)

تكون هذه الدالة شبيهة بدالة التوزيع عند الصفر المطلق ما عدا بالقرب من مستوى فيرمي حيث يتم اثاره عدد صغير من الالكترونات اسفل من مستوى فيرمي وتنتقل الى مستويات أعلى من مستوى فيرمي، ولا يشمل هذا المستويات البعيدة الى الأسفل مما يدل على ان الحرارة لا تتوزع بالتساوي على الالكترونات كما في النظرية الكلاسيكية. ويمكن استخدام دالة التوزيع أعلاه لحساب الطاقة الحرارية وبالتالي يمكن حساب السعة الحرارية للإلكترونات وكما يلي:

يتضح من هذه المعادلة أن السعة الحرارية للإلكترونات تكون اقل من القيمة

التقليدية (R) بالمعامل $\frac{kT}{E_F}$. بفرض أن $E_F = 5 \text{ eV}$ و $T = 300^{\circ}K$ فان المعامل يكون

$1/200$ ومن المدهش أن هذا التناقص الكبير في قيمة السعة الحرارية يتفق جيدا مع النتائج

المعملية.

بما أن الإلكترونات التي تقع في المدى kT من مستوى فيرمي هي فقط التي تثار، فإننا يمكننا أن نخلص بأن عددها يكون kT/E_F . لهذا، فإن عدد الإلكترونات التي تثار لكل مول يكون في حدود $N_A(kT/E_F)$. وحيث أن كل إلكترون يمتص متوسط طاقة مقداره

$$kT، فإنه الطاقة الممتصة لكل مول تكون تقريبا في حدود، $\bar{E} = \frac{N_A(kT)^2}{E_F}$$$

فتكون السعة الحرارية بالشكل:

$$C_e = 2R \frac{kT}{E_F}$$

تعرف درجة حرارة فيرمي (T_F) من العلاقة $E_F = kT_F$. وباستخدام هذا التعريف

$$C_e = 2R \left(\frac{T}{T_F} \right) \quad \text{يمكن كتابة السعة الحرارية على الصورة،}$$

سطح فيرمي

ان الالكترونات في المعدن تكون في حالة حركة عشوائية مستمرة ويمكن اعتبارها جسيمات حرة لذلك فان طاقة الالكترونات تعتبر كلها طاقة حركية يمكن كتابتها بالشكل: $E = \frac{1}{2} m^* v^2$ ، حيث v سرعة الجسيم و m^* هي الكتلة الفعالة للجسم.

ولفهم وتعريف سطح فيرمي سوف ندرس الالكترونات التوصيل في فضاء السرعة (v_x, v_y, v_z) وبما ان الالكترونات تتحرك بسرعات عشوائية مختلفة فيمكن تمثيلها بفضاء العدد الموجي لمفهوم سطح فيرمي كما في الشكل ادناه :

يكون نصف قطر هذه الكرة (الشكل أ) هو سرعة فيرمي والتي ترتبط بطاقة فيرمي:

$$E_F = \frac{1}{2} m^* v_F^2$$